

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

*“Hidrogenação seletiva do adipato de dimetila a 1,6-hexanodiol em
presença de catalisadores suportados de Ru e Sn”*

Aluno: Adriana Maria da Silva

Orientador: Dra. Elizabete Jordão (FEQ/UNICAMP)

Co-orientador: Dr. Marco André Fraga (LACAT/INT – RJ)

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas, 16 Abril de 2004.

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Adriana Maria da Silva e aprovada pela comissão julgadora em 16 de Abril de 2004.

Prof. Dra. Elizabete Jordão (Orientadora)

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	i
Lista de Figuras	ii
Resumo	vii
Abstract	viii
Introdução	01
Capítulo 01 – Revisão Bibliográfica	07
1.1 – Hidrogenação de Ácidos Monocarboxílicos e seus Ésteres	09
1.2 - Hidrogenação de Ácidos Dicarboxílicos e seus Ésteres	11
1.2.1 – Efeito do Substrato e do Grupo Funcional	11
1.2.2 – Efeito de Promotores	13
1.2.2.1 – Uso do Sn como Promotor de Catalisadores Metálicos	14
1.2.2.2 – Aspectos Mecanísticos da Ativação da C=O pelo Sistema RuSn	20
1.2.3 – Efeito do Suporte	22
1.2.4 – Efeito do Método de Preparação dos Catalisadores	27
Objetivos	29
Capítulo 02 – Metodologia Experimental	31
2.1 – Preparação dos Catalisadores	32
2.1.1 – Materiais Empregados	33
2.1.2 – Preparação dos Catalisadores co-Impregnados	33
a. Tratamento do Suporte	33
b. Catalisadores Monometálicos – Ru/Al ₂ O ₃ , Sn/Al ₂ O ₃ , Ru/TiO ₂ e Sn/TiO ₂	34
c. Catalisadores Bimetálicos – RuSn/Al ₂ O ₃ e RuSn/TiO ₂	34
2.1.3 – Preparação dos Catalisadores Sol-Gel	35
a. Catalisadores Monometálicos Ru/Al ₂ O ₃ e Sn/Al ₂ O ₃	35

b. Catalisador Bimetálicos – Ru ₄ Sn/Al ₂ O ₃	37
2.1.3.1 – Secagem dos Catalisadores Sol-Gel	37
2.2 – Tratamentos Térmicos dos Catalisadores	38
2.2.1 – Calcinação dos Catalisadores	38
2.2.2 – Redução dos Catalisadores	39
2.3 – Caracterização dos Catalisadores	39
2.3.1 – Redução à Temperatura Programada	39
2.3.2 – Espectroscopia Mössbauer	41
2.3.3 – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X	43
2.3.4 – Ensaio Catalítico	43
2.3.4.1 – Descrição da Aparelhagem Experimental	45
2.3.4.2 – Cromatografia Gasosa	47
2.3.4.3 – Cálculos dos Resultados	48
Capítulo 03 – Caracterização dos Catalisadores Suportados em Alumina	51
3.1 – Redução à Temperatura Programada – RTP	52
3.1.1 – Catalisadores Impregnados	52
3.1.1.a – Calcinação a 400 °C	52
3.1.1.b – Calcinação a 600 °C	55
3.1.2 – Catalisadores Sol-Gel	56
3.2 – Espectroscopia Mössbauer	58
3.2.1 – Catalisadores Impregnados	60
3.2.1.1 – Catalisador Calcinado – Ru ₄ Sn/Al-600	60
3.2.2.2 – Catalisadores Calcinação e Redução a 400 °C	63
3.2.2.3 – Catalisadores Calcinação a 600 °C e Redução a 400 °C	63

3.2.2 – Catalisador Sol-Gel	65
3.3 – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	66
3.4 – Conclusões Parciais	70
Capítulo 04 – Desempenho Catalítico – Sistemas Suportados em Alumina	71
4.1 – Hidrogenação do Adipato de Dimetila – Catalisadores Impregnados	72
4.1.1 – Efeito da Razão Sn/Ru	78
4.1.2 – Efeito da Temperatura de Calcinação	89
4.2 – Efeito do Método de Preparação	91
4.3 – Conclusões Parciais	96
Capítulo 05 – Caracterização dos Catalisadores Suportados em Titânia	97
5.1 – Redução à Temperatura Programada – RTP	98
5.2 – Espectroscopia Mössbauer	102
5.3 – Conclusões Parciais	110
Capítulo 06 – Desempenho Catalítico – Sistemas Suportados em Titânia	111
6.1 – Efeito da Razão Sn/Ru	112
6.2 – Efeito da Temperatura de Redução	123
6.3 – Conclusões Parciais	137
Capítulo 07 – Conclusões	138
Capítulo 08 – Sugestões para Trabalhos Futuros	140
Capítulo 09 – Referências Bibliográficas	142
Anexo	147

LISTA DE TABELAS

Número	Título	Página
1.1	Energias de ativação para a adsorção dissociativa, determinadas por meio de cálculos teóricos , SANTIAGO <i>et al</i> (2000).	10
1.2	Efeito do tamanho da cadeia carbônica dos ácidos dicarboxílicos sobre os rendimentos a dióis, TOBA <i>et al</i> (1999).	12
2.1	Composição nominal dos catalisadores suportados de Ru e Sn; % em peso.	32
2.2	Variáveis testadas na hidrogenação do adipato de dimetila para o estabelecimento das condições reacionais.	44
3.1	Espectroscopia Mössbauer de alguns compostos de Sn e seus valores de IS e QS (mms^{-1}) encontrados na literatura.	58
3.2	Parâmetros hiperfinos medidos para as amostras de Ru e Sn, suportadas em alumina.	59
3.3	Energia de ligação dos elementos de Ru e Sn.	67
3.4	Razão Sn/Ru determinada experimentalmente para os Ru ₄ Sn/Al-400, Ru ₄ Sn/Al-600 e Ru ₄ SnAl.	67
4.1	Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila sobre os catalisadores impregnados, suportados em alumina.	73
4.2	Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila sobre os catalisadores sol-gel RuAl e Ru ₄ SnAl.	91
5.1	Espectroscopia Mössbauer de alguns compostos de Sn e seus valores de IS e QS (mm.s^{-1}) (STIEVANO <i>et al</i> (1999)).	102
5.2	Parâmetros hiperfinos medidos para as amostras de Ru e Sn, suportados em titânia, reduzidas a 400 °C.	103
6.1	Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila sobre RuSn/Ti, em função da razão Sn/Ru (reduzidos a 250 °C).	113
6.2	Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila sobre RuSn/Ti, para catalisadores reduzidos a 400 °C.	123

LISTA DE FIGURAS

Número	Título	Página
01	Esquema de um processo industrial de produção do 1,6-hexanodiol.	03
02	Esquema reacional da hidrogenação do adipato de dimetila.	05
1.1	Modelo de interação entre Ru e Sn nos catalisadores RuSnB/Al ₂ O ₃ de acordo com a razão Sn/Ru, POUILLOUX <i>et al</i> (1998).	16
1.2	Representação de dois anti-prismas quadrados de Ru e Sn, ERIKSSON e LANNER (2001).	20
1.3	Mecanismo proposto para a hidrogenação de ésteres de ácidos carboxílicos na superfície de catalisadores RuSn/Al ₂ O ₃ , DESHPANDE <i>et al</i> (1990b).	21
1.4	Mecanismo de Hidrogenação do oleato de metila a álcool insaturado na superfície de catalisadores RuSnB/Al ₂ O ₃ , POUILLOUX <i>et al</i> (1998).	22
1.5	Ilustração do efeito de "decoração" das partículas de metal ativo (metais do grupo VIII) pelas espécies TiO _x .	23
1.6	Modelo de ativação da ligação C=O da molécula de crotonaldeído, em catalisadores de Pt/TiO ₂ , VANNICE (1992).	25
1.7	Mecanismo proposto para a hidrogenação do ácido acético a etanol nos sítios Ti ^{nt+} , RACHMADY e VANNICE (2002).	25
2.1	Esboço de um espectro de Mössbauer obtido experimentalmente e seus respectivos parâmetros hiperfinos.	42
2.2	Ilustração da aparelhagem experimental empregada nos testes catalíticos.	45
3.1	Perfis de RTP dos catalisadores impregnados Sn/Al e RuSn/Al, calcinados a 400 °C: (a) Ru/Al-400 (b) Sn/Al-400 (c) Ru ₂ Sn/Al (d) Ru ₄ Sn/Al-400.	53
3.2	Perfis de RTP dos catalisadores impregnados de Ru e Sn, suportados em alumina, calcinados a 600 °C: (a) Ru/Al-600 (b) Sn/Al-600 (c) Ru ₄ Sn/Al-600.	55
3.3	Perfis de RTP dos catalisadores sol-gel de Ru e Sn, em alumina, calcinados a 450 °C: (a) RuAl (b) SnAl (c) Ru ₄ SnAl.	57
3.4	Espectro Mössbauer da amostra RuSn/Al-600, calcinado a 600 °C. (IS = 0,02 mms ⁻¹ , QS = 0,7 mms ⁻¹ , Área = 100 % de Sn ⁴⁺).	60

3.5	Espectro de Mössbauer dos catalisadores RuSn/Al-400 (calcinados e reduzidos a 400 °C), com razões Sn/Ru igual a 1 e 2.	61
3.6	Espectro de Mössbauer dos catalisadores de Sn/Al e Ru ₄ Sn/Al-600 (600 °C e reduzidos a 400 °C).	64
3.7	Espectro de Mössbauer do catalisador sol-gel Ru ₄ SnAl, razão Sn/Ru igual a 2, calcinados a 450 °C e reduzidos a 400 °C.	66
4.1	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores Ru/Al e Sn/Al.	74
4.2	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru/Al.	74
4.3	Representação esquemática da formação do éster momometílico do ácido adipico a partir da hidrogenólise do adipato de dimetila.	75
4.4	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Sn/Al.	75
4.5	Representação esquemática da formação do caproato de metila a partir da hidrogenólise do adipato de dimetila.	76
4.6	Rotas de formação da ϵ -caprolactona.	77
4.7	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores RuSn/Al, com razões Sn/Ru igual a 1 e 2.	78
4.8	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru ₂ Sn/Al.	80
4.9	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru ₄ Sn/Al.	81
4.10	Rotas de formação do oxepano.	82

4.11	Rotas de formação do 1-hexanol.	83
4.12	Rotas de formação do 1,6-hexanodiol.	85
4.13	Mecanismo para interação entre Sn e a função C=O de moléculas carbonílicas.	86
4.14	Efeito da razão Sn/Ru sobre a seletividade a álcoois insaturados a partir o (a) citral (b) ácido oléico e oleato de metila; e a 1,6-hexanodiol a partir do (c) ácido adípico e adipato de dimetila.	87
4.15	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para o catalisador Ru ₄ Sn/Al-600.	89
4.16	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru ₄ Sn/Al-600.	90
4.17	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para o catalisador RuAl.	92
4.18	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador RuAl.	92
4.19	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para o catalisador Ru ₄ SnAl e do Ru ₄ Sn/Al-400.	94
4.20	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador RuSnAl.	94
5.1	Perfis de RTP dos catalisadores monometálicos de Ru e Sn, suportados titânia calcinados a 400 °C: (a) Ru/Ti (b) 1Sn/Ti e (c) 4Sn/Ti.	99
5.2	Perfis de RTP dos catalisadores bimetálicos RuSn/Ti, calcinados a 400 °C, com razões Sn/Ru iguais a: (a) 0,1 (b) 0,2 (c) 0,4 (d) 1,0 e (e) 2,0.	100

5.3	Espectro Mössbauer do catalisador monometálico 4Sn/Ti, reduzido a 400 °C.	104
5.4	Espectro de Mössbauer dos catalisadores RuSn/Ti com razões Sn/Ru igual a 0,2 e 0,4.	105
5.5	Espectro de Mössbauer dos catalisadores RuSn/Ti com razões Sn/Ru igual a 1.0 e 2,0.	106
5.6	Distribuição das espécies de Sn em função da razão Sn/Ru. SnO _x , representa a soma de SnO ₂ e SnO.	107
6.1	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores reduzidos a 250 °C, nas diferentes razões estudadas.	114
6.2	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 0,0.	115
6.3	Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru ₀₃ Sn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 0,1.	116
6.4	Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru ₀₃ Sn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 0,2.	117
6.5	Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru ₀₃ Sn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 0,4.	118
6.6	Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru ₀₃ Sn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 1.0.	119
6.7	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru ₂ Sn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 2,0.	120
6.8	Seletividade ao 1,6-hexanodiol (diol) em função da razão Sn/Ru nos catalisadores RuSn/Ti.	122

6.9	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores reduzidos a 400 °C, nas diferentes razões estudadas.	124
6.10	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru/Ti-400.	125
6.11	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru03Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 0,1.	127
6.12	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru06Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 0,2.	128
6.13	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru06Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 0,4.	129
6.14	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru2Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 1,0.	130
6.15	Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru2Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 2,0.	131
6.16	Distribuição de produtos na hidrogenação do adipato de dimetila, com o uso dos catalisadores RuSn/Ti-400, conforme a razão Sn/Ru.	132
6.17	Efeito da temperatura de redução, 250 ou 400 °C sobre a seletividade a 1,6-hexanodiol.	133
6.18	Provável caminho de reação da hidrogenação do adipato de dimetila sobre os catalisadores suportados em titânia.	134

RESUMO

A seletividade a 1,6-hexanodiol foi avaliada a partir da hidrogenação do adipato de dimetila em presença de catalisadores RuSn suportados. Os parâmetros investigados foram: - natureza do suporte; - temperatura de calcinação; - razão Sn/Ru; - metodologia de preparação dos catalisadores e - temperatura de redução.

A seletividade ao diol mostrou estar relacionada às fases oxidadas de Sn na superfície catalítica. Para os catalisadores impregnados RuSn/Al₂O₃, calcinados a 400 °C, a razão Sn/Ru = 2 foi a considerada ótima para a produção de diol (49 % de seletividade). Todavia, foi constatado que o aumento da temperatura de calcinação para 600 °C e o uso da metodologia sol-gel conduziram a sistemas totalmente não seletivos à produção de diol. Tal diferença é atribuída a um efeito de localização das espécies de Snⁿ⁺, uma vez que os resultados de espectroscopia Mössbauer dos sistemas RuSn/Al₂O₃ mostraram uma quantidade muito alta em Snⁿ⁺ (Sn⁴⁺ e Sn²⁺) em todas as amostras, enquanto que as análises de XPS evidenciaram que a concentração superficial dessas espécies oxidadas é bastante distinta. O aumento da temperatura de calcinação promove a migração das fases Snⁿ⁺ para a estrutura da alumina e, no caso do catalisador sol-gel, a menor quantidade de Snⁿ⁺ superficial é decorrente da rota de preparação.

Nos catalisadores suportados em TiO₂, reduzidos a 250 °C, a razão Sn/Ru ótima para a produção de diol foi a igual a 1, a qual proporciona uma maior quantidade de Snⁿ⁺, como mostrado por espectroscopia Mössbauer. Com o aumento da temperatura de redução para 400 °C, a distribuição de produtos é drasticamente modificada. Nestes casos, a razão Sn/Ru ótima é deslocada para 2, evidenciando um efeito sinérgico entre Sn e as fases TiO_x.

O principal papel na ativação da C=O é atribuído ao Snⁿ⁺, porém a presença das espécies TiO_x parece ser fundamental para a desativação de sítios não seletivos promotores de reações indesejadas. A seletividade a diol de 70 %, exibida pelo sistema RuSn/TiO₂ (Sn/Ru = 2), é a melhor entre aquelas encontradas até então na literatura a partir da hidrogenação de ésteres derivados de ácidos dicarboxílicos, considerando a baixa pressão de hidrogênio utilizada (P=50 atm) e o caráter fracamente reativo destes substratos.

ABSTRACT

The hydrogenation of dimethyl adipate was studied focusing on the selectivity towards 1,6-hexanediol over supported RuSn catalysts. The main variables investigated were: - support; - calcination temperature; - Sn/Ru atomic ratio; - preparation method and reduction temperature.

The selectivity to diol revealed to be associated with the surface Sn oxidic species. The Sn/Ru atomic ratio of 2 on RuSn/Al₂O₃ impregnated catalyst calcined at 400 °C was found to provide the highest diol selectivity (49%). However, it was seen that the rise in calcination temperature to 600 °C and the use of sol gel methodology led to thoroughly different systems as regarding diol production. Such difference is attributed to a Sn oxidic species location effect as the Mossbauer spectroscopy results showed that high amounts of Snⁿ⁺ (Sn⁴⁺ and Sn²⁺) are formed in all samples whereas XPS analyses revealed that their surface Sn concentration were quite distinct. The increase in the calcination temperature promotes the migration of Snⁿ⁺ phases to the alumina structure and, as for sol gel catalyst, a lower surface Snⁿ⁺ concentration is a natural consequence of the preparation route.

TiO₂-supported catalysts, reduced at 250 °C, presented a different optimal Sn/Ru atomic ratio (Sn/Ru = 1), which could provide a higher concentration of Snⁿ⁺ as showed by Mossbauer spectroscopy. Increasing the reduction temperature to 400 °C, the products distribution is strongly affected. A new Sn/Ru atomic ratio of 2 is thus found to be the most suitable to the reaction, suggesting a synergistic effect between Sn and TiO_x moieties.

The main role in the C=O activation is attributed to Snⁿ⁺, however the existence of TiO_x species seems to be crucial to deactivate the unselective sites responsible for undesired side reactions. The selectivity to diol of 70% achieved over RuSn/TiO₂ (Sn/Ru = 2) is the highest reported in the literature up to now as concerning the hydrogenation of dicarboxylic acid derived esters, especially taking into account the low hydrogen pressure applied (P = 50 atm) and the low reactivity of such chemicals.

Introdução

INTRODUÇÃO

A catálise heterogênea tem despontado como um dos meios mais eficazes para a produção de intermediários industriais, particularmente em química fina. Tal relevância reside, basicamente, em dois fatores, um deles é associado ao controle da seletividade de certas reações, o que, sem o uso de catalisadores heterogêneos, seria totalmente inviável. O outro está intrinsecamente relacionado ao primeiro, ou seja, devido à crescente preocupação com as questões ambientais, os processos industriais devem ser projetados de modo a minimizar a geração de resíduos.

Desta forma, a hidrogenação seletiva de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres aos respectivos dióis, ou glicóis, utilizando catalisadores heterogêneos, é de extrema importância industrial. Há que se considerar, entretanto, que a síntese seletiva destes álcoois é bastante complexa visto que no curso da hidrogenação existe a possibilidade de ocorrência de inúmeras reações laterais.

Geralmente, nos processos industriais de produção dos dióis, o material de partida é um ácido dicarboxílico, o qual é convertido em éster para depois haver a hidrogenação. Mas é relevante citar que esta etapa não é essencial a menos que o catalisador empregado não seja capaz de atacar a molécula do ácido.

No tocante às fontes de ácidos dicarboxílicos, estes não ocorrem em apreciáveis quantidades na natureza como componentes de gorduras animais e vegetais, ao contrário dos demais ácidos carboxílicos. Entretanto, os ácidos dicarboxílicos são importantes produtos metabólicos dos ácidos graxos, uma vez que podem ser sintetizados a partir da oxidação dos mesmos.

Dentre os dióis, ou glicóis, o 1,6-hexanodiol, obtido a partir da hidrogenação catalítica do ácido adípico e de seus respectivos ésteres, destaca-se como um valioso produto, pois participa na manufatura de poliuretanos, poliésteres, fibras têxteis, adesivos, plasticidas, cosméticos, inseticidas, surfactantes, tintas para impressoras, dentre outros.

O 1,6-hexanodiol, ou 1,6-hexilenoglicol, é produzido por empresas como a Basf, Bayer e Ube. Um exemplo do processo industrial de fabricação do 1,6-hexanodiol e

também do ácido adípico, é esquematizado na Figura 01, o qual dá-se em regime contínuo, abrangendo 5 etapas.

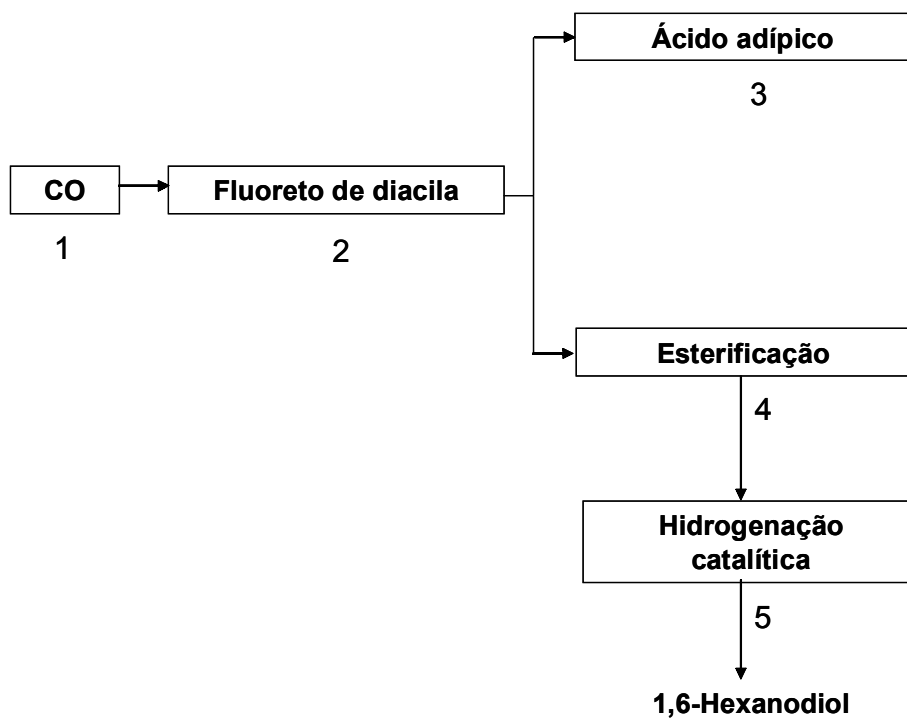
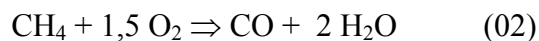
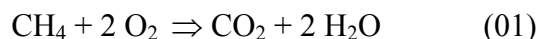
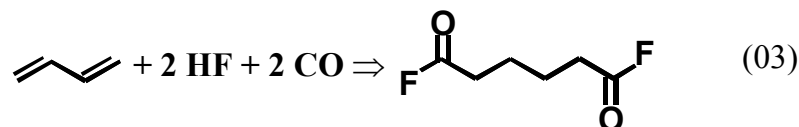


Figura 01 – Esquema de um processo industrial de produção do 1,6-hexanodiol.

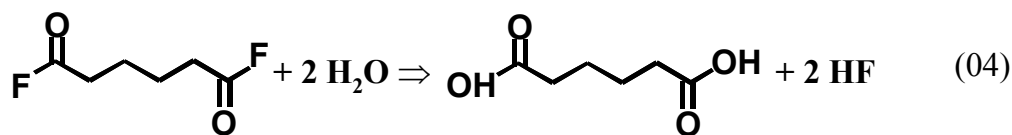
Num primeiro estágio é realizada a oxidação do metano para a obtenção do CO, segundo as reações 01 e 02:



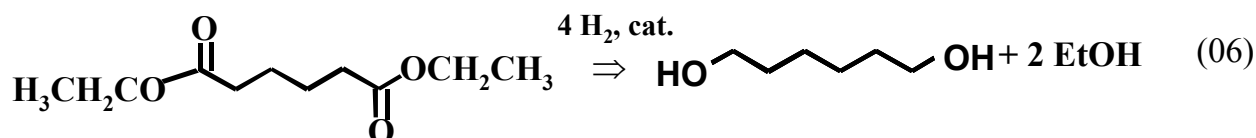
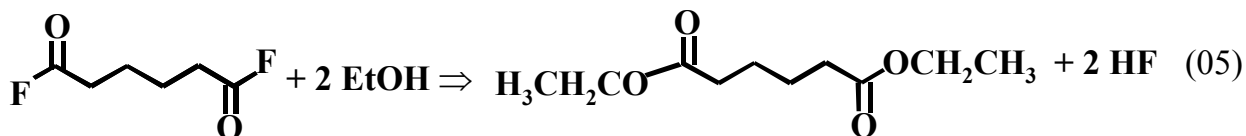
No estágio seguinte o monóxido de carbono gerado reage com o 1,4-butadieno (BD) para formar o intermediário fluoreto de diacila (FDA), reação 03:



O fluoreto de diacila produzido reage com água para a formação do ácido adípico (AD), reação 04:



O quarto estágio envolve a formação do éster intermediário, adipato de dietila (ADE), o qual é hidrogenado, na quinta etapa, a 1,6-hexanodiol (HDO), equações 05 e 06:



O processo acima descrito é realizado sob temperaturas de 368-378 °C e pressões de H₂ da ordem de 300 bar na presença de catalisadores à base de Cu e Zn.

Na Figura 02 é apresentado um esquema reacional de hidrogenação do adipato de dimetila, a partir do qual é nítida a dificuldade em se produzir o 1,6-hexanodiol seletivamente.

Sob as condições de hidrogenação, a reação pode seguir, basicamente, três caminhos:

- o primeiro seria levando à formação da ε-caprolactona, o éster cíclico, o qual ainda poderia ser hidrogenado ao correspondente éter cíclico, o oxepano;
- o segundo seria a formação do diol, podendo ainda ser desidratado a oxepano ou a 1-hexanol;
- o terceiro seria a total ruptura de um dos grupos ésteres do adipato de dimetila resultando o caproato de metila, o qual ainda pode ser hidrogenado a 1-hexanol.

Somando-se a tais possibilidades, pode ainda ocorrer a conversão do adipato de dimetila ao éster monometílico do ácido adípico, podendo ser um intermediário na formação dos demais produtos, já que possui em sua cadeia carbônica tanto a função éster como a carboxílica.

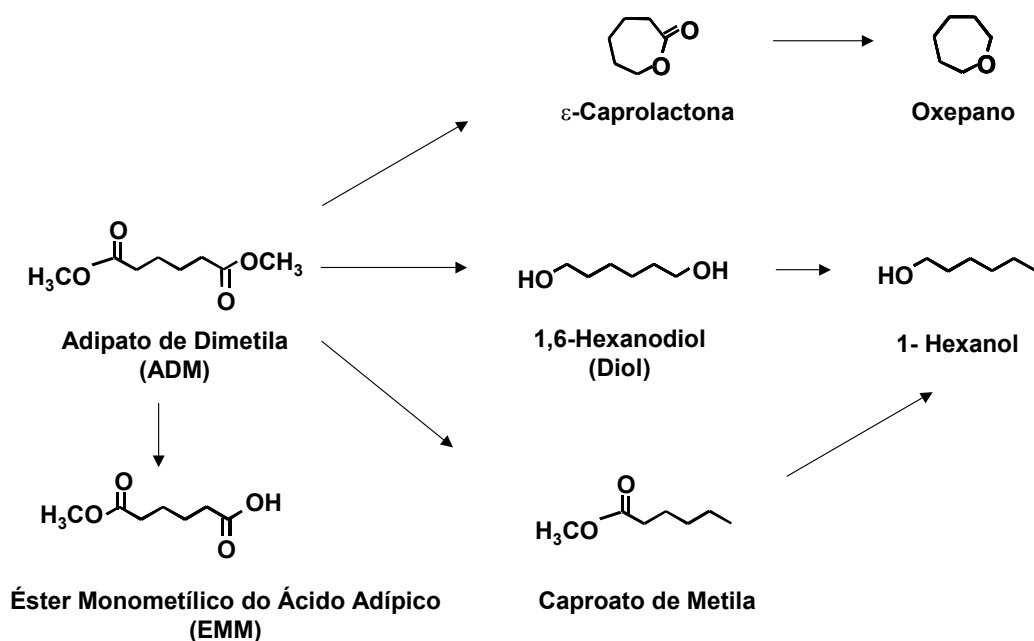


Figura 02 – Esquema reacional da hidrogenação do adipato de dimetila.

Deste modo, a produção seletiva de 1,6-hexanodiol requer o uso de catalisadores específicos, que minimizem a formação de produtos secundários ao mesmo tempo em que permita operar sob condições mais brandas de pressão de hidrogênio.

Considerando os aspectos descritos com respeito à síntese de dióis, esta pesquisa aborda a hidrogenação seletiva do adipato de dimetila a 1,6-hexanodiol sobre catalisadores de RuSn, suportados em alumina e titânia.

A escolha dos metais Ru e Sn fundamentou-se num trabalho paralelo de hidrogenação do adipato de dimetila realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, realizado por SANTOS *et al* (2004), a partir do qual os metais Ru e Sn se mostraram como os metais mais promissores com respeito à ativação do éster e hidrogenação a 1,6-hexanodiol.

A escolha da alumina e titânia como suportes baseou-se em trabalhos anteriores de hidrogenação de derivados carbonílicos como o ácido oléico e o citral, também realizados no LDPC por MENDES *et al* (2001) e SILVA *et al* (2003), cujos resultados foram muito

animadores. Em particular, a titânia mostrou ser um suporte altamente adequado para a produção seletiva de álcoois a partir da hidrogenação de substratos contendo o grupo C=O motivando, assim, novos estudos nesta linha de pesquisa.

Desse modo, esta tese foi estruturada de forma a tornar coerente o entendimento dos resultados obtidos. No capítulo 01 é apresentada a revisão bibliográfica, enfocando basicamente os poucos trabalhos relativos à hidrogenação de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres. Uma breve abordagem acerca do uso de ácidos monocarboxílicos, e os mecanismos até então propostos, é também apresentada. No capítulo 02 são descritas as técnicas experimentais empregadas na caracterização dos sistemas catalíticos estudados e os métodos utilizados na hidrogenação do adipato de dimetila. Por sua vez, o capítulo 03 traz os resultados de caracterização dos sistemas de Ru e Sn suportados em alumina, os quais são relativos aos perfis de redução à temperatura programada e aos espectros de Mössbauer e de XPS. Na seqüência vem o capítulo 04 trazendo os dados e a discussão de hidrogenação do adipato de dimetila mediante o uso dos catalisadores caracterizados no capítulo 04. No capítulo 05 são abordados os catalisadores de Ru e Sn suportados em titânia, no qual são mostrados os resultados de caracterização por redução à temperatura programada e espectroscopia Mössbauer e no capítulo 06 o desempenho catalítico destes sistemas. Finalmente, nos capítulos 07 e 08 são mostradas as conclusões deste trabalho e sugestões para futuras pesquisas envolvendo o tema em discussão, respectivamente. E, no capítulo 09 são listadas as referências bibliográficas utilizadas neste estudo.

Capítulo 01

CAPÍTULO 01

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Sob condições de hidrogenação, os ésteres derivados dos ácidos dicarboxílicos podem ser transformados aos seus respectivos dióis, ou glicóis, segundo a equação química:



A reação de hidrogenação de ésteres é também chamada de hidrogenólise porque antes da adição de hidrogênio atômico deve haver a ruptura de uma das ligações C-O ou O-R do éster. Logo, a seletividade da reação é dependente do ponto no qual ocorre a hidrogenólise, podendo haver a formação de inúmeros produtos tais como álcoois, dentre estes os dióis, ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, éteres cíclicos e hidrocarbonetos.

É relevante citar ainda que dentre as moléculas contendo o grupo carbonila, os ésteres são os menos reativos devido ao caráter fracamente polarizável do grupo C=O e, também, pelo próprio impedimento estérico, pois adjacente à ligação C=O existe um grupo alquila (PICCIRILLI *et al* (1995)), justificando as rigorosas pressões de hidrogênio requeridas nestes processos.

Dada a complexidade das reações de ésteres e de ácidos dicarboxílicos de uma forma geral é imprescindível o desenvolvimento de catalisadores seletivos aos respectivos dióis e, neste contexto, a catálise heterogênea é uma alternativa muito promissora.

Em geral, a hidrogenação de moléculas contendo o grupamento carbonílico é realizada em presença de catalisadores suportados à base de metais do grupo VIII, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ni e Co. Todavia, catalisadores monometálicos são pouco eficazes com relação ao ataque seletivo da função carbonila (SANTOS *et al* (2004)). Em contrapartida, a seletividade destes sistemas pode ser modificada pela inserção de um segundo metal, considerado inativo em hidrogenação, como Sn, Fe, Co, Zn, Ni, dentre outros. O uso de suportes, com características específicas, como os óxidos redutíveis, pode também alterar drasticamente a distribuição de produtos destas reações (GALLEZOT e RICHARD (1998)).

Considerando as informações citadas, é apresentada a seguir uma breve revisão procurando enfatizar principalmente as reações de hidrogenação de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres. Contudo, a literatura é bastante carente no que diz respeito ao assunto em tese e, somando-se a este fator, há que se considerar que os trabalhos disponíveis possuem, em sua maioria, um caráter exploratório, sem muito aprofundamento no que diz respeito a aspectos mecanísticos e a identificação das espécies ativas. Desse modo, em determinados momentos é necessário fazer analogia com outras reações de hidrogenação como as de ácidos e ésteres graxos e aldeídos α,β -insaturados por também apresentarem a função C=O em suas estruturas.

1.1– Hidrogenação do Ácidos Monocarboxílicos e seus Ésteres

A primeira patente relativa à produção de álcoois a partir da hidrogenação de ésteres derivados dos ácidos carboxílicos foi registrada por LAZIER (1937), propondo um sistema catalítico constituído de CuO/ZnO, altamente seletivo a butanol a partir do butirato de butila, porém com temperatura e pressões na faixa de 200- 400°C e 50-250 bar, respectivamente.

De um modo generalizado, as reações de ésteres procedem em presença de catalisadores à base de Cu, como o crometo de Cu, ou suportados em SiO₂ ou ZnO ou até mesmo o cobre Raney.

Um mecanismo para hidrogenólise de acetatos foi proposto por YAN *et al* (1965) e revalidado por EVANS *et al* (1984), mostrando que o acetato é adsorvido dissociativamente na superfície do catalisador como representado na equação 02.



onde, * indica o sítio catalítico.

Estudos com marcadores isotópicos mostraram que o fragmento alquóxi (R'O*) reage rapidamente para formar o álcool R'OH correspondente, ao passo que o grupo acila (RCO*) permanece adsorvido por mais tempo. Logo, a hidrogenação do fragmento acila é tomada como a etapa determinante na hidrogenólise de acetatos.

Durante o curso da hidrogenação, o grupo acila pode formar tanto o álcool, produto de interesse, como o aldeído, o qual pode subseqüentemente ser hidrogenado (CLAUS *et al* (1991) e TUREK *et al* (1994)). Pesquisas abordando a hidrogenação do acetaldeído afirmam que a sua velocidade de reação é cerca de três vezes superior a do acetato de etila, denotando, deste modo, que a hidrogenação do aldeído é totalmente dependente da termodinâmica da reação (TUREK *et al* (1994)).

O mecanismo proposto por EVANS *et al* (1984) foi posteriormente confirmado por KENVIN e WHITE (1992) em seus estudos de hidrogenólise do acetato de etila em catalisadores de Cu/SiO₂, estabelecendo-o, assim, como o modelo de hidrogenólise de ésteres. Mais recentemente, SANTIAGO *et al* (2000), ampliaram este modelo, a partir da hidrogenólise do ácido acético e do acetato de etila, propondo que a adsorção de ácidos e ésteres alifático sobre o Cu ocorre via o rompimento da ligação C-O adjacente ao grupo carbonila (C=O). Os produtos desta reação consistem da hidrogenação das espécies adsorvidas RC*O e R'O*. Os autores ainda afirmaram que a taxa de dissociação destas moléculas na superfície do Cu é limitada pela quebra da ligação C-O adjacente à ligação carbonila, a qual é afetada pela capacidade dos grupos R em transferir elétrons para o átomo de oxigênio do grupo alquóxi.

As energias de ativação para adsorção dissociativa foram calculadas por meio de cálculos teóricos de química quântica tendo como modelo a teoria DFT (Density-Functional Theory). Os valores de energia de ativação obtidos são apresentados na Tabela 1.1, evidenciando que na medida em que grupo R' aumenta de H (ácido acético), CH₃ (acetato de metila) para C₂H₅ (acetato de etila), torna-se mais fácil romper o grupo C-O adjacente e a energia de ativação para dissociação decresce.

Tabela 1.1 – Energias de ativação para adsorção dissociativa, calculadas por meio de cálculos teóricos, SANTIAGO *et al* (2000).

Molécula	E _a (kJmol ⁻¹)
CH ₃ COOH	90-100
CH ₃ COOCH ₃	70-80
CH ₃ COOC ₂ H ₅	50-60
CH ₃ CHO	40-50

Um outro estudo de hidrogenólise acerca do acetato de metila na superfície de catalisadores suportados de Cu mostra que a reação, aparentemente simples, ocorre por meio de uma cadeia complexa de reações, englobando as seguintes etapas:

- hidrogenólise do acetato de metila a metanol e etanol;
- transesterificação do acetato de metila com etanol para acetato de etila e metanol;
- hidrogenólise seletiva do acetato de etila para formar etanol.

De acordo com estas observações é constatado que a formação do etanol dá-se por meio da hidrogenação do acetato de etila, intermediário da reação de hidrogenólise do acetato de metila (CLAUS *et al* (1991)).

Outro problema comprometedor da seletividade a álcoois, a partir da hidrogenólise de acetatos, é a formação de alcanos e alcenos. Pode-se citar como exemplo a hidrogenólise do acetato de metila, estudada por SHEUR *et al* (1994), com o uso de Cu/SiO₂. Neste caso, foi verificado que a seletividade a etanol foi severamente prejudicada pela formação de eteno, promovida pela presença de sítios ácidos na superfície do suporte, o qual foi posteriormente hidrogenado a etano.

1.2 - Hidrogenação de Ácidos Dicarboxílicos e seus Ésteres

Na seqüência, são apresentados alguns resultados de hidrogenação de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres, estruturados de modo a enfatizar as diferentes variáveis estudadas até então na literatura.

1.2.1 – Efeito do Substrato e do Grupo Funcional

A obtenção de dióis a partir da hidrogenólise de ésteres derivados dos ácidos dicarboxílicos parece depender grandemente do tamanho da cadeia carbônica dos ácidos dicarboxílicos e os ésteres correspondentes. ADKINS (1984) relatou que para ésteres com número *n* de grupos CH₂ maior que 2, os quais separam os dois grupamentos ésteres

(equação 1.1), o rendimento a glicóis ultrapassou 95 %, em condições de temperatura e pressão de 170°C e 270 bar, respectivamente. Por sua vez, para os succinatos, com $n = 2$, este valor decresceu ligeiramente, mantendo-se num patamar de 80-90 %. Todavia, na hidrogenólise dos ésteres malonatos ($n = 1$), o rendimento ao diol decresceu drasticamente para 40%. Em contrapartida, para os oxalatos ($n = 0$) a formação do respectivo diol, o etileno glicol, só foi conseguida a pressões superiores a 270 bar.

De modo análogo, TOBA *et al* (1999) estudaram a hidrogenação de vários ácidos dicarboxílicos, com cadeia carbônica variando entre $n = 2$ e 7, em presença de catalisadores de RuSn/Al₂O₃, obtendo diferentes valores de rendimentos a dióis (Tabela 1.2). Como pode ser observado, o efeito da cadeia carbônica sobre a seletividade a diol parece ser o mesmo independentemente se o substrato é um ácido dicarboxílico ou seu éster derivado, ou seja, para moléculas com cadeias carbônicas menores, por exemplo, para $n = 2$, o rendimento foi baixo em ambas as situações.

Adicionalmente, TOBA *et al* (1999) também mostraram que a obtenção de álcoois dicarboxílicos a partir de ácidos aromáticos é difícil, e está relacionada com a posição em que o grupo carboxílico ocupa no anel.

Tabela 1.2 – Efeito do tamanho da cadeia carbônica dos ácidos dicarboxílicos sobre os rendimentos a dióis, TOBA *et al* (1999).

Substrato	Número de -CH ₂ - (n)	Rendimentos (%)			
		Diol	Lactona	HCA	Outros
Succínico	2	11	30	0	59
Glutárico	3	76	6	0	4
Adípico	4	89	1	0	7
Pimélico	5	74	0	0	16
Subérico	6	85	0	3	12
Azeláico	7	89	0	2	5
Ftálico	-	0	80	0	20
Isoftálico	-	9	0	33	33
Tereftálico	-	19	0	8	61

*T_{reação} = 260 °C e P = 65 bar; HCA = ácido hidróxicarboxílico

Ainda, referindo-se ao estudo de TOBA *et al* (1999), os rendimentos a diol foram também relacionados ao caráter químico da molécula reagente. Foram estudados o ácido tereftálico, o tereftalato de metila e o tereftalato de dimetila sendo os melhores resultados obtidos em presença do éster monometílico, 24%, seguido do ácido dicarboxílico, 13%, e por último, do éster dimetílico, com seletividade a diol de apenas 2%.

De qualquer forma, ambos os trabalhos citados, não apresentam uma interpretação para esta diferença de rendimentos relacionada à estrutura da molécula reagente, restringindo-se apenas à informação destes resultados. No caso do tamanho da cadeia carbônica, poder-se-ia propor, por exemplo, que para cadeias muito pequenas ($n=1$ e $n=0$) a formação de diol seria prejudicada pela proximidade dos grupos ésteres ou carboxílicos, o que resultaria num impedimento de natureza estérica.

1.2.2 – Efeito de Promotores

A produção de dióis em presença de catalisadores suportados monometálicos é praticamente inviável. Num estudo paralelo de hidrogenação do adipato de dimetila, SANTOS *et al* (2004) estudaram catalisadores de Pt, Pd, Rh e Ru, suportados em γ - Al_2O_3 . Dentre estes metais o Ru mostrou melhor desempenho catalítico, no sentido de minimizar a ocorrência de reações laterais, embora nenhum dos sistemas tenha conduzido à formação do 1,6-hexanodiol. Na etapa seguinte, fez-se uma varredura utilizando catalisadores de Ru suportados em Al_2O_3 e promovidos pelos metais Cu, Zn, Co, Fe e Sn. Dentre estes sistemas bimetalicos, os aditivos que promoveram a formação de diol foram Co, Zn, em níveis bastante baixos, e Sn, o qual mostrou ser altamente promissor na ativação do grupamento C=O do éster. Estas informações revelam que a seletividade ao diol está intrinsecamente relacionada à presença de aditivos bem como de sua natureza química.

O efeito da incorporação de Co em catalisadores de Ru, obtidos via precipitação, foi também investigado na hidrogenação do ácido succínico por DESHPANDE *et al* (2003). As condições de temperatura e pressão dos ensaios catalíticos foram de 250 °C e 100,4 bar, empregando 6,25 gramas de catalisador. De acordo com os resultados apresentados somente os catalisadores contendo Co exibiram formação de diol. Segundo os

autores, a hidrogenação do ácido succínico procede via uma cadeia de reações consecutivas, sendo num primeiro estágio, o ácido totalmente convertido em γ -butirolactona e, na etapa seguinte a lactona é hidrogenada a tetrahydrofurano e 1,4-butanodiol. Adicionalmente é relatado que o tetrahydrofurano e o 1,4-butanodiol são transformados em n-butanol e este hidrogenado a n-propanol. Nesta seqüência de reações é proposto que o papel do Ru é promover a conversão do ácido succínico em γ -butirolactona e esta a tetrahydrofurano. É sugerido ainda que a desidratação do 1,4-butanodiol a tetrahydrofurano também estaria relacionada aos sítios de Ru. Considerando tais proposições, o efeito benéfico sobre a produção de diol foi relacionado à presença de Co nos sistemas catalíticos.

Um outro aditivo testado por CHAUDHARI *et al* (2003) nesta categoria de reação foi o Re. Foram utilizados catalisadores de RuRe/C na hidrogenação do ácido maleico, entre 250 e 270 °C e 139,1 bar. Entretanto, o Re mostrou ser totalmente não seletivo à formação de diol, sendo que a partir da hidrogenação do ácido maleico, ocorreu, inicialmente, a transformação de todo substrato em ácido succínico, por meio da hidrogenação da C=C do substrato de partida. Na etapa seguinte, deu-se início, então, à etapa de hidrogenação do ácido succínico na respectiva lactona, γ -butirolactona. Posteriormente, somente após total conversão do ácido, a lactona começou a ser convertida ao respectivo éter cíclico tetrahydrofurano. Este comportamento descrito do curso da reação foi atribuído a uma maior força de adsorção do ácido maleico e ácido succínico na superfície do catalisador se comparada à da γ -butirolactona, inibindo, desta forma, a hidrogenação da mesma.

1.2.2.1 – *Uso do Sn como Promotor de Catalisadores Metálicos*

Com relação ao papel promotor do Sn, alguns autores investigaram suas contribuições sobre a seletividade a álcoois, porém há alguma controvérsia com relação a seu estado eletrônico.

TAHARA *et al* (1996) estudaram sua influência na hidrogenação do éster derivado do ácido 1,4-ciclohexanodióico, a 280 °C e 100 bar com catalisadores RuSn/Al₂O₃

impregnados. A seletividade da reação ao respectivo diol foi avaliada em termos da origem do precursor metálico de Sn utilizado na preparação dos catalisadores. Os resultados dos ensaios catalíticos mostraram que o uso de precursores de natureza orgânica como $\text{Sn}(\text{OEt})_4$ e $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ na preparação dos catalisadores $\text{RuSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com razão Sn/Ru igual a 4, exibiram excelentes resultados de seletividade, 72% e 75%, respectivamente. Por outro lado, mediante o uso do precursor SnCl_2 a formação de diol foi totalmente suprimida. O efeito negativo deste precursor foi atribuído à presença de Cl, o qual inibiria a redução do Sn a estados de oxidação menores. De acordo com estes pesquisadores, estas espécies de Sn seriam as responsáveis pela ativação da $\text{C}=\text{O}$ e, posterior hidrogenação ao álcool. É relevante ressaltar que esta argumentação entra em conflito com o que é correntemente aceito na literatura, ou seja, o papel benéfico atribuído ao Sn é geralmente relacionado às espécies com maiores estados de oxidação, Sn^{4+} e Sn^{2+} .

Com efeito, DESHPANDE *et al* (1990a e b) investigaram a hidrogenação do éster succinato de dimetila a seus respectivos álcoois. Os catalisadores testados eram constituídos de Ru e Sn, sendo reduzidos com boro hidreto de sódio, NaBH_4 . O sistema $\text{RuSnB}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com razão atômica Sn/Ru igual a 1, obtido pela metodologia convencional de impregnação foi reduzido sob fluxo de H_2 a 300 °C. Os testes de hidrogenação foram efetuados sob condições de temperatura e pressão de 200 °C e 88 bar, respectivamente.

O sistema $\text{RuSnB}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrou ser seletivo à formação do 1,4-butanodiol porém, esta seletividade revelou-se dependente de alguns fatores como massa de catalisador e temperatura da reação. No tocante à quantidade de catalisador utilizada foi constatado que o máximo de formação de diol, cerca de 80 %, dá-se com 2,75 % da quantidade, em peso, da massa de succinato de dimetila e, adicionais aumentos resultaram em um drástico decréscimo da seletividade a diol. Tal comportamento foi explicado admitindo-se a coexistência de sítios seletivos e não seletivos na superfície catalítica, indicando que quantidades de catalisador superiores a 2,75% da massa de succinato de dimetila, promoveriam reações indesejadas, em detrimento da formação de diol.

É interessante enfatizar as quantidades de catalisador utilizadas nas reações de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres, podendo ser consideradas exorbitantes e, em alguns casos, nada é mencionado com relação a problemas de transferência de massa.

Adicionalmente, a seletividade a 1,4-butanodiol mostrou estar diretamente relacionada à temperatura de reação, cujos melhores resultados foram obtidos em 200 °C com 75 % de seletividade a diol. Com a diminuição desta temperatura para 180 °C foi obtido preferencialmente o γ -hidroxibutirato de metila enquanto que com o aumento para 220 °C o tetrahidrofurano foi o principal produto obtido. A formação do tetrahidrofurano foi atribuída à desidratação do 1,4-butanodiol, provocada pela presença de sítios ácidos presentes na superfície da alumina.

Outro fator que parece afetar a seletividade a álcoois está relacionado à razão Sn/Ru nos catalisadores. Desse modo, POUILLOUX *et al* (1998) estudaram a composição superficial de sistemas RuSn/Al₂O₃, a diferentes razões Sn/Ru, por meio da espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). A junção destes resultados com as observações obtidas a partir de seus perfis de redução à temperatura programada (RTP), permitiram a sugestão de um modelo da interação entre Ru e Sn conforme a razão Sn/Ru, exibido pela Figura 1.1.

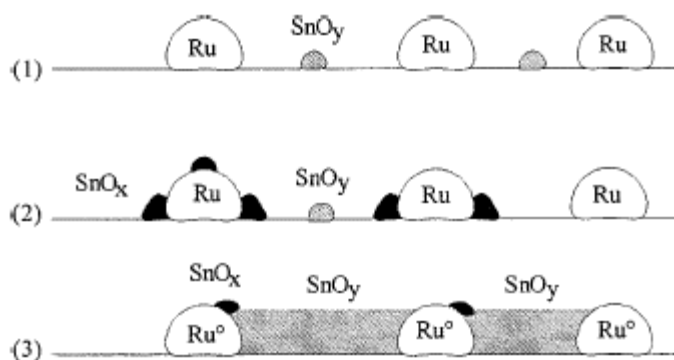


Figura 1.1 – Modelo de interação entre Ru e Sn nos catalisadores RuSnB/Al₂O₃ de acordo com a razão Sn/Ru POUILLOUX *et al* (1998).

(1) Sn/Ru < 4; **(2)** 4 < Sn/Ru < 5,5 e **(3)** Sn/ Ru > 5,5.

Os autores concluíram que a adição de Sn não modifica o conteúdo superficial de Ru. O Sn estava presente na superfície como dois tipos de óxidos, SnO_x e SnO_y, cujo conteúdo superficial mostrou ser dependente da razão Sn/Ru. Os óxidos SnO_x (com x < y) estariam sob interação com as espécies de Ru⁰ (sem significante formação de ligas do tipo Ru_nSn_p). Tal modelo foi tomado como evidência de uma significante correlação entre a

formação do álcool oléico e a presença de SnO_x. O centro ativo foi admitido ser constituído por um átomo de Ru em interação com as espécies SnO_x e, o catalisador que mostrou maior abundância nestes sítios foi aquele com razão Sn/Ru igual a 4, o qual também mostrou ser o mais seletivo ao álcool insaturado.

É ainda mostrado que, nesta razão, existe para cada átomo de Ru⁰ superficial, 6 átomos de Sn na forma oxidada. Como a proporção de SnO_x, quantificada por XPS, mostrou estar em torno de 30 %, então, existiriam dois sítios do tipo SnO_x em íntimo contato com os átomos de Ru⁰. Desta forma, os centros ativos para a formação seletiva do álcool oléico estariam sob a forma Ru⁰ - (SnO_x)₂.

O papel promotor de óxidos de Sn, bem como da razão Sn/Ru ótima, foi também avaliado na hidrogenação ácido adípico por TOBA *et al* (1999). O efeito da razão Sn/Ru sobre a seletividade da reação de hidrogenação do ácido adípico, cujo ótimo rendimento, 89 %, foi atingido na razão Sn/Ru igual a 1. As demais razões Sn/Ru estudadas foram 0,5 e 2 e, rendimentos a 1,6-hexanodiol foram, respectivamente, 69 e 46%. A variação de seletividade ao diol, em termos do teor de Sn, foi interpretada com base no consumo de H₂ mostrado por tais catalisadores a partir da análise de RTP. A ordem crescente de consumo de H₂ pode ser dada como Sn/Ru = 1 > Sn/Ru = 0,5 > Sn/Ru = 2, a qual é coincidente com a ordem de rendimento a 1,6-hexanodiol.

Para explicar tais variações os autores sugeriram que os estados de oxidação ótimos para a produção de diol seriam Ru⁰ e Sn²⁺, cuja ativação da carbonila do ácido se daria por meio de uma forte interação do Sn formando a espécie enolato-Sn⁴⁺, tornando o grupo susceptível ao ataque do hidrogênio atômico. Deste modo, a menor seletividade ao produto de interesse obtida na presença do sistema catalítico com razão Sn/Ru = 0,5 é atribuída a uma quantidade menor de Sn²⁺ na superfície do catalisador do que a exigida para a ativação da C=O. Por sua vez, para a amostra com razão Sn/Ru = 2, como o consumo de H₂ foi menor do que o valor calculado para a redução total do Ru, foi sugerido que as quantidades de Ru⁰ e de Sn²⁺ superficiais eram também insuficientes para formação seletiva de diol devido, neste caso, a um menor grau de redução das espécies oxidadas de Ru e Sn.

Referindo-se à hidrogenação de ácidos dicarboxílicos aromáticos foi constatado que a razão ótima Sn/Ru foi igual a 2, embora o máximo de seletividade ao álcool dicarboxílico tenha sido 19 %. De qualquer modo, não é sugerida nenhuma interpretação para esta observação.

Mais recentemente, HARA e ENDOU (2003) relataram uma pesquisa abordando a introdução de Pt no sistema RuSn/C, constituindo-se, assim, um sistema trimetálico. Estes catalisadores obtidos via impregnação foram testados na hidrogenação do ácido ciclohexanodióico a 230°C e 85 bar. Os resultados apresentados mostram que na superfície do sistema bimetálico RuSn/C o rendimento a diol foi de apenas 26% à conversão de 79%, sendo os demais produtos intermediários obtidos na formação do álcool ciclohexanodiol. Para explicar tal comportamento foi atribuído ao sistema RuSn/C uma atividade insuficiente, sob as condições da reação, para que a reação em discussão pudesse ser completada. Entretanto, mediante a inserção de Pt no catalisador a seletividade foi drasticamente alterada, atingindo um rendimento a diol de 82 % à conversão de 98 %.

Embora a Pt tenha mostrado melhores rendimentos ao diol, o papel fundamental na produção do mesmo é ainda relacionado ao Sn em associação com o Ru, considerando que o catalisador PtSn/C não apresentou atividade na conversão do ácido. Interessantemente, este trabalho discorda da maioria dos trabalhos envolvendo ácidos carboxílicos e seus ésteres, bem como na hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados cujo papel promotor atribuído à presença de óxidos de Sn na superfície (DESHPANDE *et al* (1990a e b) GALLEZOT e RICHARD (1998), POUILLOUX *et al* (1998)). Ou seja, neste caso, o efeito promotor do Sn é relacionado ao Sn em seu estado metálico, detectado por XPS como a espécie de Sn em maior quantidade na superfície destes catalisadores, cuja redução teria sido facilitada pela Pt por spillover de H₂. Todavia, os autores afirmaram que o mecanismo pelo qual o Sn⁰ atuaria como promotor na ativação da carbonila ainda não está esclarecido, não propondo assim nenhum modelo alternativo.

De qualquer modo, é pouco provável que o Sn⁰ tenha papel ativador da ligação C=O de determinadas moléculas considerando a fraca afinidade deste com o oxigênio da carbonila. Por outro lado, estas discordâncias que ora aparecem na literatura revelam que o mecanismo promotor do Sn sobre a seletividade de reações de hidrogenação de moléculas contendo o grupo carbonila não é inteiramente claro, principalmente com respeito ao estado

de oxidação do Sn. Isto porque, mesmo após a redução, o Sn pode se apresentar sob diferentes espécies na superfície, isoladamente, interagindo com o metal nobre, ou ainda, com o suporte, dependendo da natureza deste.

Um bom exemplo da notação anterior é o trabalho de STIEVANO *et al* (1999) de caracterização do sistema RuSn/C por meio de espectroscopia Mössbauer. Foram estudados catalisadores impregnados, com diferentes razões Sn/Ru, 0,05; 0,25; 0,43 e 1,2 e, reduzidos a 400 °C. Os catalisadores reduzidos, e sem contato com atmosfera, mostraram a existência de 4 tipos distintos de sítios de Sn, os quais foram Sn^{4+} , Sn^{2+} , Sn superficial e RuSnO. As duas primeiras espécies são relativas a óxidos de Sn, pois o Sn possui um fraco grau de redutibilidade. O terceiro sítio designado por Sn superficial é associado à monocamadas de Sn metálico recobrindo as partículas de Ru^0 , o que é bastante coerente segundo a teoria de segregação (COQ *et al* (1991)). Esta teoria prediz que em sistemas bimetálicos o átomo com maior volume atômico tende a segregar na superfície no metal com menor volume.

O quarto sítio de Sn, RuSnO, foi associado a um óxido misto entre Ru e Sn, no qual o Sn estaria associado ao Ru por meio de ligações intermetálicas estando ainda o Sn associado com o O. A determinação deste óxido misto foi feita por analogia com os parâmetros de Mössbauer do óxido $\text{Ru}_3\text{Sn}_{15}\text{O}_{14}$. Por outro lado, a formação deste óxido ocorre sob condições de síntese muito especiais, envolvendo a mistura de proporções adequadas de RuO_2 , SnO_2 e Sn^0 com temperaturas da ordem de 900 °C. Portanto, a possibilidade de formação deste óxido nas amostras de RuSn/C era quase inexistente. Assim, sendo dadas as similaridades nas medidas dos parâmetros hiperfinos, os pesquisadores atribuíram a existência de um óxido misto entre Ru e Sn nas amostras de RuSn/C, contudo, a estequiometria do mesmo não pode ser determinada apenas com o uso de Mössbauer sendo nomeado apenas por RuSnO.

Estes catalisadores de RuSn/C reduzidos a 400 °C porém expostos à atmosfera por mais de uma semana, exibiram em seus espectros Mössbauer dois novos componentes relativos ao $\text{Ru}_3\text{Sn}_{7-1}$ e $\text{Ru}_3\text{Sn}_{7-2}$, não detectados anteriormente nas amostras sem exposição ao ar. Contudo, é totalmente improvável que este tipo de espécie tenha se formado no curso da oxidação e, como afirmaram os autores, estas já estavam presentes nas amostras manuseadas sem contato com o ar. Todavia as intensidades das linhas espectrais dos outros componentes eram bem mais fortes não sendo possível a detecção dos sítios de

Ru_3Sn_7 . A diferença básica entre os dois compostos reside na posição em que o Sn ocuparia na rede cristalina. A formação destas ligas também foi evidenciada por outros autores e, seu arranjo cristalográfico é o mesmo do Ir_3Ge_7 , estando os átomos de Ru localizados no centro de um anti-prisma quadrado, com átomos de Sn ocupando as extremidades como ilustrado pela Figura 1.2 (NERI *et al* (1996), PERRING *et al* (1996), CHAKOUMAKOS e MANDRUS *et al* (1998) e ERIKSSON e LANNER (2001)).

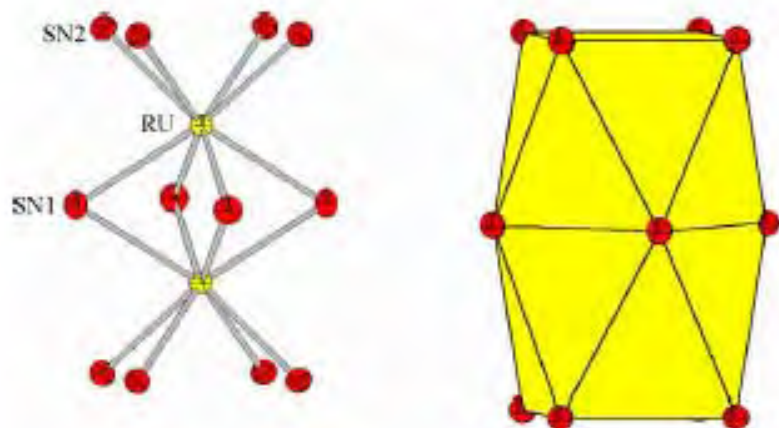


Figura 1.2 – Representação de dois anti-prismas quadrados de Ru e Sn; os átomos de Ru são representados pela cor amarela e os de Sn pela vermelha, ERIKSSON e LANNER (2001).

1.2.2.2 – Aspectos Mecanísticos da Ativação da $\text{C}=\text{O}$ pelo sistema RuSn

Segundo DESHPANDE *et al* (1990a e b) o mecanismo proposto para a formação de diol a partir da hidrogenação do succinato de dimetila na superfície do RuSn é similar àquele proposto por EVANS *et al* (1984) para a hidrogenação do acetato de etila a etanol sobre catalisadores de Cu Raney. Tal mecanismo é representado pela Figura 1.3 e envolve as seguintes etapas:

1. Os átomos de Ru^0 seriam os responsáveis pela ativação do hidrogênio molecular e este, numa primeira etapa atacaria o C do éster.
2. É sugerido que nestes catalisadores existe predominantemente Ru^0 interagindo com sítios de Sn^{4+} ou Sn^{2+} via oxigênio. E, por estes sítios de Sn tratarem-se de sítios ácidos de Lewis, teriam o papel principal na ativação da carbonila, devido à alta afinidade destes com o

oxigênio, viabilizando, assim, a hidrogenação preferencial destes sítios. A polarização do grupo carbonila pelo Sn seria o primeiro passo na formação do carbânion, a partir do qual ocorreria a formação do aldeído por eliminação espontânea, e não catalítica, do radical OR'.

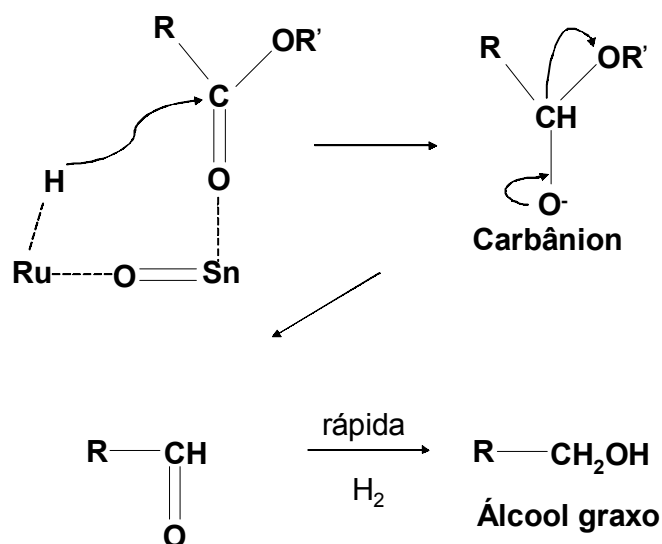


Figura 1.3 – Mecanismo proposto para a hidrogenação de ésteres de ácidos dicarboxílicos na superfície de catalisadores RuSn/Al₂O₃, DESHPANDE *et al* (1990b).

Posteriormente, dar-se-ia, então a hidrogenação do aldeído a álcool. Entretanto, não foi evidenciada a presença de aldeído no meio reacional, o que foi justificado pela alta velocidade em que ocorre a hidrogenação do mesmo a álcool, em consequência da alta pressão utilizada.

POUILLOUX *et al* (1998) também propuseram um modelo para a hidrogenólise e posterior hidrogenação do éster insaturado oleato de metila na superfície de catalisadores RuSnB/Al₂O₃. Este mecanismo propõe que os sítios constituídos de Ru⁰ e óxidos de Sn estão sob forte interação, sendo que a ativação do éster ocorreria via a formação de um intermediário hemiacetal, conforme ilustrado pela Figura 1.4.

De acordo com a Figura 1.4 a molécula de H₂ é dissociada na superfície dos sítios de Ru⁰ adquirindo uma configuração de “hidreto”. Os óxidos de Sn (SnO_x) sob interação com o Ru favoreceriam a adsorção do O da ligação carbonílica do éster. O hidrogênio

ativado pelos sítios de Ru^0 atacariam o átomo de carbono da ligação $\text{C}=\text{O}$, obtendo-se um acetal de Sn.

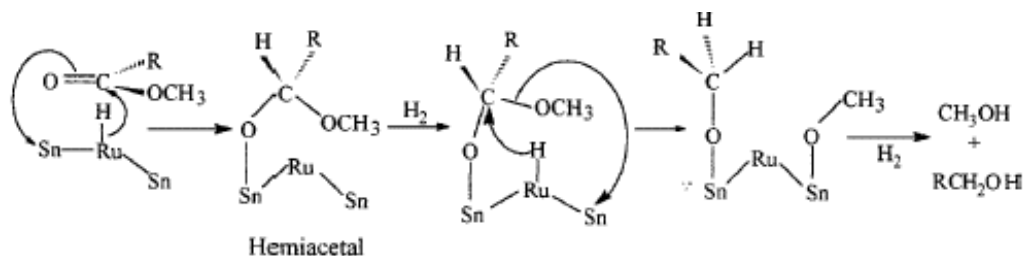


Figura 1.4 – Mecanismo de hidrogenação do oleato de metila a álcool insaturado na superfície de catalisadores $\text{RuSnB}/\text{Al}_2\text{O}_3$, *POUILLOUX et al* (1998).

Este acetal é convertido diretamente a álcool sem a formação do aldeído como anteriormente sugerido. Este mecanismo, representado pela Figura 1.4, está em comum acordo com aquele proposto por *RIEKE et al* (1997).

1.2.3 – Efeito do Suporte

As investigações associadas ao papel do suporte sobre a seletividade de reações de hidrogenação de ácidos dicarboxílicos e os respectivos ésteres são inexistentes visto que, até então, não há um estudo sistemático relativo a este parâmetro sobre a seletividade da reação.

Até mesmo na hidrogenação de ácidos e ésteres carboxílicos insaturados, para os quais a literatura é relativamente abundante, são poucos os trabalhos que abordam a influência deste fator sobre o curso destas reações. Geralmente, são utilizados suportes como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , SiO_2 e C mas não existe um consenso com relação a estes resultados.

Por outro lado, em reações de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados, efeitos decorrentes da natureza do suporte são mais estruturados e o uso de óxidos redutíveis, como TiO_2 , CeO_2 , por exemplo, têm melhorado grandemente a seletividade aos respectivos álcoois insaturados (*GALLEZOT e RICHARD* (1998) e *SILVA et al* (2003)). O papel

promotor exibido por óxidos redutíveis sobre a formação de álcoois é relacionado ao efeito de interação forte metal-suporte, que vem da sigla em inglês SMSI (*strong metal-support interaction*).

O termo SMSI foi introduzido por TAUSTER (1978) para descrever o efeito do aumento da temperatura de redução de catalisadores constituídos de metais do grupo VIII, suportados em titânia, sobre suas propriedades de quimissorção. Os catalisadores foram reduzidos em duas temperaturas distintas, 200 ou 500 °C. Segundo resultados de quimissorção de H₂ e CO, as amostras reduzidas na maior temperatura mostraram perdas na capacidade de quimissorver H₂ e CO. Tal comportamento foi tomado como uma evidência de interação química entre o metal nobre e o suporte, ou seja, como interação forte metal-suporte, ocasionada pelo aumento da temperatura de redução.

O fenômeno de SMSI é caracterizado pela formação de sítios específicos na interface metal-suporte, resultantes da redução parcial do suporte. Ou seja, em catalisadores metálicos suportados em titânia quando reduzidos em temperaturas superiores a 300 °C, ocorre a redução parcial da titânia, formando os óxidos não estequiométricos do tipo TiO_x, que migram do suporte para a superfície metálica, originando o chamado fenômeno de “decoração”, o qual consiste no recobrimento dos sítios metálicos por tais espécies, justificando, assim, a perda na capacidade de quimissorção. O modelo do efeito de “decoração” é mostrado ilustrativamente pela Figura 1.5.

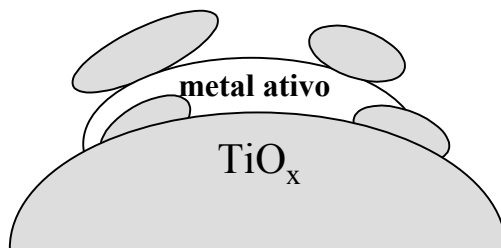


Figura 1.5 – Ilustração do efeito de “decoração” das partículas de metal ativo (metais do grupo VIII) pelas espécies TiO_x.

O efeito promotor atribuído às fases do tipo TiO_x está relacionado com sua natureza química pois possuem caráter ácido de Lewis, e desta forma tendem a interagir

preferencialmente com o oxigênio da ligação C=O, polarizando o grupo, tornando-o susceptível ao ataque de hidrogênio atômico. O estado de oxidação do átomo de titânio nestes óxidos TiO_x pode ser 4+, 3+ ou 2+ e, um estudo apresentado por HUIZING e PRINS (1981), diz que a redução de catalisadores em temperaturas elevadas resulta numa maior concentração dos cátions Ti^{3+} , com uma razão Ti^{3+}/Ti^{4+} cerca de duas vezes superior à exibida por catalisadores reduzidos em menor temperatura.

O mecanismo pelo qual dá-se a interação das espécies TiO_x com o grupo C=O foi sugerido, por VANNICE e SEN (1989) e VANNICE (1990), a partir da hidrogenação do crotonaldeído, na superfície de catalisadores de Pt/ TiO_2 , reduzidos a 200 ou 500 °C. O aumento da temperatura de redução conduziu a um aumento na seletividade da reação em direção ao respectivo álcool insaturado. Tal comportamento foi atribuído à existência dos cátions Ti^{3+} ou Ti^{2+} na interface metal-suporte. Com efeito, medidas de quimissorção de H_2 indicaram que as amostras Pt/ TiO_2 reduzidas a 500 °C perderam drasticamente a capacidade de quimissorção, o que foi evidenciado pelo decréscimo na razão H/Pt.

Assim, é proposto que sob condições de hidrogenação a molécula de crotonaldeído é adsorvida na Pt via ligação C=C como espécies di- σ -adsorvida, na interface metal-suporte, conferindo um amplo movimento ao oxigênio da ligação carbonila, permitindo sua interação com os sítios TiO_x da superfície, ativando a ligação C=O, tornando o grupo mais reativo com respeito à adição de hidrogênio atômico adsorvido nos sítios de Pt^0 . Posteriormente, VANNICE (1992) incluiu em seu modelo as vacâncias de oxigênio no suporte, adjacentes aos sítios metálicos, na ativação do grupamento C=O, como ilustrado pela Figura 1.6. As vacâncias de oxigênio são criadas pela eliminação de átomos de oxigênio do suporte, devido à alta temperatura de redução, resultando em uma superfície com vagas de oxigênio (*oxygen vacancies*).

Paralelamente ao aumento na atividade de hidrogenação da ligação carbonílica é constatado também um decréscimo na atividade global da reação, o que também é explicado em termos do bloqueio físico dos sítios ativos de Pt pelo efeito de "decoreação" das espécies TiO_x .

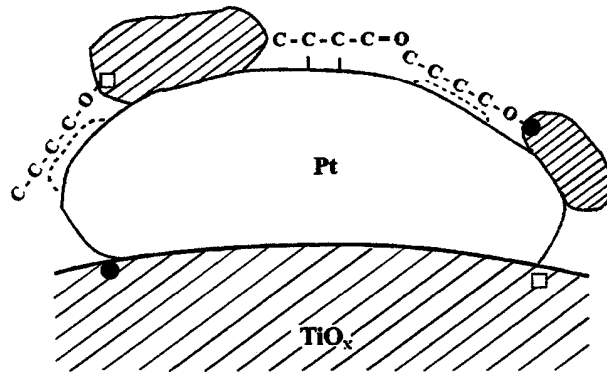


Figura 1.6 – Modelo de ativação da ligação C=O da molécula do crotonaldeído, em catalisadores de Pt/TiO₂. (●) TiO_x e (□) Vacância de oxigênio (VANNICE (1992)).

Ainda na mesma linha, mais recentemente, RACHMADY e VANNICE (2002), sugeriram um mecanismo (Figura 1.7) para a redução do ácido acético a etanol, usando catalisadores de Pt/TiO₂, reduzidos a 500 °C, fundamentados em resultados de DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) combinados com TPD (Dessorção à Temperatura Programada) e Reação à Temperatura Programada.

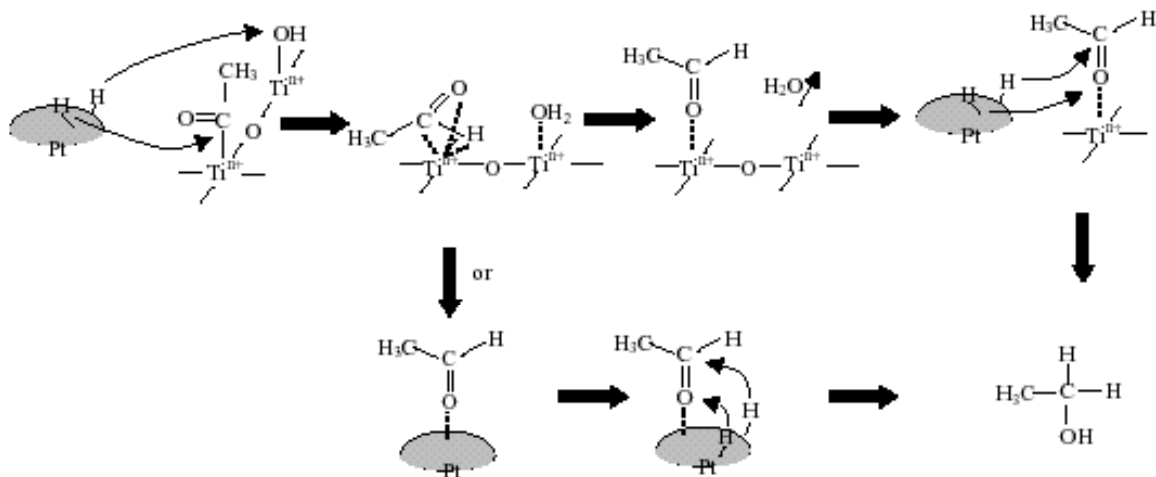


Figura 1.7 – Mecanismo proposto para a hidrogenação do ácido acético a etanol nos sítios Tiⁿ⁺, RACHMADY e VANNICE (2002).

O mecanismo proposto envolve a presença dos grupos acila e acetato, ambos reativos com relação à hidrogenação, sendo que o grupo acila resultaria no aldeído, o qual posteriormente seria hidrogenado a etanol. Os grupos acila seriam formados nos sítios TiO_x , gerando o acetaldeído, o qual pode ser dessorvido ou hidrogenado a etanol. Os autores verificaram também que a concentração de grupos acila decresceu com o aumento do grau de redução da titânia. Contudo, não se estabeleceu qualquer relação com a formação de grupos acila na superfície do sistema catalítico com o estado eletrônico dos óxidos TiO_x . Todavia, foi sugerido que o ácido acético é adsorvido dissociativamente nos sítios Ti^{n+} . Adicionalmente, os catalisadores reduzidos a 500 °C mostraram um valor de TOF cerca de 7 ou 8 vezes maior do que os respectivos catalisadores reduzidos em menor temperatura, 200 °C, denotando a importância dos sítios interfaciais para a reação em questão.

Outro fator que deve ser considerado no que diz respeito às contribuições originárias do suporte relacionadas às suas propriedades ácidas e básicas, pois parece influenciar grandemente as propriedades redutíveis dos metais bem como a interação entre ambos. Um bom exemplo deste comportamento são catalisadores Me-Sn/ Al_2O_3 (Me = metal de transição). Vários autores têm evidenciado que o Sn apresenta acentuada afinidade com a Al_2O_3 devido à presença de sítios ácidos no suporte, o qual resulta num alto grau de interação entre os óxidos de Sn e alumina. O que geralmente se observa é que nestes sistemas, o Sn é dificilmente reduzido ao seu estado metálico, encontrando-se disperso na superfície na forma de óxidos ou como um complexo altamente estável do tipo Sn^{2+} -alumina (BURCH (1981), LIESKE e VÖLTER (1984) e CHOI e LEE (2000)). Todavia, em catalisadores do tipo Me-Sn suportados em SiO_2 ou C, a redução do Sn^{4+} a Sn^0 ocorre diretamente, favorecida pelo caráter inerte do suporte (SEXTON *et al* (1984) e STIEVANO *et al* (1999)). Outros trabalhos têm mostrado também que o forte grau de interação existente entre Sn e Al_2O_3 resulta na formação do composto nomeado aluminato de Sn, $SnAl_2O_5$ (SALES *et al* (2000)).

Assim, a influência do suporte sobre o curso da reação de hidrogenação de moléculas contendo o grupo C=O é indiscutível e o mecanismo pelo qual ocorre este processo pode ser em grande parte, atribuído à modificação das interações entre os metais

na superfície, a qual é altamente dependente das propriedades ácidas e básicas do óxido em que são suportados.

1.2.4 - Efeito do Método de Preparação dos Catalisadores

Como nos casos antecedentes, o efeito da metodologia de preparação de catalisadores é pouco estudado nas reações de hidrogenação de ácidos dicarboxílicos e os ésteres correspondentes.

O trabalho de TOBA *et al* (1999) é um exemplo que avalia o efeito do método de preparação de catalisadores sobre a hidrogenação de ácidos dicarboxílicos, mais especificamente o ácido adípico. O sistema testado foi o RuSn/Al₂O₃, com razão Sn/Ru igual a 2, sendo preparado por rotas distintas. Foram obtidos cinco catalisadores, designados por **A**, **B**, **C**, **D** e **E**. Sendo que o catalisador **A** foi preparado via sol-gel. No catalisador **B** o Ru foi introduzido via sol-gel e o Sn por impregnação. O catalisador **C** também foi obtido pela combinação de ambas as técnicas porém o Ru foi impregnado e o Sn pela técnica sol-gel. Nos catalisadores **D** e **E** ambos os metais foram impregnados sucessivamente, sendo que no catalisador **D** o Ru foi introduzido primeiro e por sua vez no catalisador **E** esta seqüência foi a inversa.

Segundo os resultados de hidrogenação obtidos mediante o uso dos catalisadores citados, a seletividade ao diol variou de um sistema para o outro, cuja ordem de seletividade foi **D** > **C** > **E** > **A** > **B**. Contudo, os autores não conseguiram correlacionar seus resultados de caracterização por XPS com os dados de seletividade ao 1,6-hexanodiol.

O efeito da metodologia de preparação de catalisadores também foi avaliado na hidrogenação do ácido oléico e oleato de metila. De acordo com CHEAH *et al* (1992), TANG *et al* (1994), PICCIRILLI *et al* (1995) e POUILLOUX *et al* (1996) o uso de catalisadores RuSn/Al₂O₃ obtidos via sol-gel são mais efetivos, tanto em termos de atividade como de seletividade ao álcool insaturado (álcool oléico) do que catalisadores preparados por métodos tradicionais como impregnação e co-precipitação. Em contrapartida, MENDES *et al* (2001) obtiveram melhores resultados de álcool oléico em

presença do sistema, constituído de Ru e Sn, obtido pela técnica convencional de co-impregnação do que a de mistura química (sol-gel).

De qualquer forma, deve-se considerar que a técnica sol-gel, embora muitos autores apregoem com sendo ideal para a produção de álcoois, é uma técnica cara além de envolver etapas bastante complexas e de difícil aplicabilidade sob o ponto de vista industrial.

Objetivos

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a produção seletiva do 1,6-hexanodiol a partir da hidrogenação do adipato de dimetila em presença de catalisadores suportados de Ru e Sn em condições de operação moderadas.

Especificamente, foi estudada a influência de certos parâmetros no desempenho catalítico:

- Metodologia de preparação dos sistemas RuSn/Al₂O₃, co-impregnação ou sol-gel;
- Razão Sn/Ru;
- Natureza química do suporte;
- Temperatura de calcinação, somente para os catalisadores impregnados e suportados em alumina;
- Temperatura de redução, no caso dos sistemas suportados em titânia.

Capítulo 02

CAPÍTULO 02

2 – Metodologia Experimental

2.1 – Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores deste estudo foram preparados por rotas distintas, co-impregnação e sol-gel (mistura-química) com o intuito de avaliar a influência da metodologia de preparação sobre a seletividade da reação do adipato de dimetila. Adicionalmente, numa tentativa de buscar informações relativas à natureza do suporte sobre o desempenho dos catalisadores de RuSn, estes foram suportados em diferentes óxidos, Al_2O_3 ou TiO_2 .

No caso das amostras suportadas em alumina, o uso de catalisadores sol-gel foi incentivado porque a literatura traz alguns estudos relatando seus desempenhos em hidrogenação de ácidos e ésteres graxos como mostrado no capítulo 01. Entretanto, a maioria dos catalisadores deste estudo foi preparada pela técnica convencional, uma vez que a metodologia sol-gel é de difícil aplicabilidade sob o ponto de vista de processos industriais. No que diz respeito à metodologia convencional de co-impregnação, seu uso se fundamentou em resultados prévios e muito animadores de hidrogenação de moléculas polifuncionais, realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da UNICAMP. Em caráter informativo, pode-se citar o catalisador PtFe/ TiO_2 usado por SILVA *et al* (1997) na hidrogenação do aldeído cinâmico, o catalisador RuSn/ TiO_2 empregado na hidrogenação do ácido oléico e do citral (MENDES *et al* (2001) e SILVA *et al* (2003)).

É sabido que catalisadores monometálicos exibem resultados modestos em termos de seletividade a álcoois carboxílicos (GALLEZOT e RICHARD (1998)). Considerando tal observação, os catalisadores de Ru foram modificados com o promotor Sn em ambos os suportes estudados. Os catalisadores bimetálicos co-impregnados, suportados em óxido de alumínio foram avaliados em diferentes razões Sn/Ru. Contudo, a faixa de Sn/Ru estudada nos catalisadores RuSn/ TiO_2 foi mais abrangente variando entre 0,0 e 2,0. De qualquer modo, todos em todos os catalisadores preparados, o procedimento de síntese se deu de

modo a manter um teor metálico nominal de Ru de 2% (em peso). Na Tabela 01 são apresentados todos os sistemas preparados de Ru e Sn com seus respectivos teores metálicos nominais bem como as respectivas razões Sn/Ru. A Tabela 2.1 também contém todos as amostras monometálicas utilizadas como referência neste estudo.

Tabela 2.1 – Composição nominal dos catalisadores suportados de Ru-Sn, % em peso.

Catalisador	Nome	Sn/Ru
4,7%Sn/Al ₂ O ₃ - I	Sn/Al	-
4,7%Sn/Al ₂ O ₃ - SG	SnAl	-
2%Ru/Al ₂ O ₃ - I	Ru/Al	0
2%Ru/Al ₂ O ₃ - SG	RuAl	0
2%Ru-2,4%Sn/Al ₂ O ₃ - I	Ru2Sn/Al	1
2%Ru-4,7%Sn/Al ₂ O ₃ - I	Ru4Sn/Al	2
2%Ru-4,7%Sn/Al ₂ O ₃ - SG	Ru4SnAl	2
1,2%Sn/TiO ₂	1Sn/Ti	-
4,7%Sn/TiO ₂	4Sn/Ti	-
2%Ru/TiO ₂	Ru/Ti	0,0
2%Ru-0,3%Sn/TiO ₂	Ru03Sn/Ti	0,1
2%Ru-0,6%Sn/TiO ₂	Ru06Sn/Ti	0,2
2%Ru-1,2%Sn/TiO ₂	Ru1Sn/Ti	0,4
2%Ru-2,4%Sn/TiO ₂	Ru2Sn/Ti	1,0
2%Ru-4,7%Sn/TiO ₂	Ru4Sn/Ti	2,0

* **I** – Catalisadores preparados por impregnação e co-impregnação e **SG** – catalisadores preparados via sol-gel.

2.1.1 – *Materiais Empregados*

Os catalisadores foram preparados a partir de precursores metálicos clorados:

- Cloreto de rutênio (III) hidratado, $\text{RuCl}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich);
- Cloreto de estanho (II) dihidratado, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich).

Os óxidos usados como suporte nos catalisadores impregnados, foram:

- Óxido de alumínio do tipo γ (Degussa), com área superficial igual a $104 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$;
- Dióxido de titânio, com percentual de anatásio maior que 99% (Fluka) e área superficial igual a $21 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

O solvente usado para a dissolução dos sais metálicos, na etapa de impregnação, foi o etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), com grau de pureza maior que 99 % (Merck).

Nos catalisadores sol-gel foi usado como precursor do suporte o *iso*-propóxido de alumínio [$\text{Al}(\text{O}_{\text{iso}}\text{-C}_3\text{H}_7)_3$], pureza > 98% (Aldrich). Nestes casos, foram utilizados como solventes o hexilenoglicol (2-metil-2,4-pentanodiol, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$), pureza > 99 % (Aldrich) e o etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), com grau de pureza > 99 %, também da Aldrich.

2.1.2 – *Preparação dos Catalisadores Co-Impregnados*

a. Tratamento do Suporte

O óxido de alumínio, antes de ser usado como suporte, foi classificado em peneiras com diâmetro de 250 e 400 mesh. A granulometria da alumina utilizada foi a retida na peneira de diâmetro de 400 mesh, com tamanho médio de partículas de 45 μm .

Antes da impregnação dos sais metálicos, o suporte foi tratado em atmosfera de nitrogênio (N_2) na temperatura de 500 °C pelo período de 4 horas, visando a completa eliminação de contaminantes orgânicos adsorvidos durante o processo de fabricação (SILVA (1995)). A temperatura de 500 °C foi alcançada a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, utilizando uma vazão de gás de 40 mLmin^{-1} .

Como descrito para a alumina, a titânia foi preparada segundo o mesmo procedimento.

b. Catalisadores Monometálicos - Ru/Al₂O₃, Sn/Al₂O₃, Ru/TiO₂ e Sn/TiO₂

A preparação do catalisador Ru/Al₂O₃ foi efetuada de forma a atender a carga metálica nominal de 2%, em peso. Foram pesados 10 gramas de alumina tratada, como descrito anteriormente, e transferidos para um balão com capacidade de 1000 mL que se adapta a um sistema esmerilhado de um evaporador rotatório. O suporte foi umedecido com 10 mL de água deionizada para o preenchimento dos poros com o líquido de modo a facilitar a impregnação por difusão. Em seguida, adicionou-se ao balão uma solução etanólica de RuCl₃xH₂O com concentração adequada para atender a carga metálica desejada. O sistema foi, então, colocado sob rotação constante por 15 horas, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte na temperatura ambiente. Após o processo de impregnação, o excesso de solvente foi eliminado por evaporação a vácuo juntamente com um ligeiro aumento de temperatura para 60 °C. O balão foi, então, retirado do evaporador e levado para uma estufa a 120 °C, onde permaneceu por 15 horas para secagem, obtendo-se, assim, o precursor hidratado.

Seguindo o mesmo procedimento, foram obtidos os outros sistemas catalíticos, Sn/Al₂O₃, Ru/TiO₂ e Sn/TiO₂.

c. Catalisadores Bimetálicos

Na preparação dos catalisadores bimetálicos RuSn/Al₂O₃ e RuSn/TiO₂ as etapas de preparação foram praticamente idênticas às empregadas na obtenção dos sistemas monometálicos. A única diferença é que, nestes casos, também foi adicionada ao balão, juntamente com a solução etanólica de Ru, uma outra solução contendo o Sn nas suas devidas proporções de modo a atender a razão Sn/Ru previamente especificada.

2.1.3 – Preparação dos Catalisadores Sol-Gel

Os catalisadores sol-gel empregados neste estudo foram preparados por SANTOS (1999), cujo protocolo de síntese é descrito na seqüência.

a. Catalisadores Monometálicos

Ru/Al₂O₃ e Sn/Al₂O₃

O cloreto de rutênio, por se tratar de um material altamente higroscópico, foi previamente seco sob vácuo de 10^{-3} atm na temperatura de 120 °C por um período de 8 horas. Posteriormente à secagem, o cloreto de rutênio foi manipulado em atmosfera controlada, mais especificamente, em atmosfera inerte de N₂.

Para a preparação do catalisador Ru/Al₂O₃ (RuAl), com carga metálica nominal de 2 %, em peso, foram dissolvidos 1,5 gramas de cloreto de rutênio anidro (RuCl₃) em 25 mL de etanol absoluto. O etanol foi purificado por destilação após ser mantido sob refluxo por 24 horas na presença de óxido de cálcio, previamente calcinado em mufla a 900 °C por 4 horas (PERRIN *et al* (1980). Transferiu-se a solução etanólica contendo o sal precursor para um balão de 3 bocas de 250 mL e a este foi adaptado um sistema de agitação mecânica na forma de pá. Em seguida, o conjunto foi acoplado a um condensador de refluxo e mergulhado em um banho de glicerina dotado de um sistema de aquecimento com temperatura controlada. A solução foi, então, mantida sob agitação por 15 minutos na temperatura ambiente.

No procedimento seguinte, foram acrescentados 166,5 gramas de hexilenoglicol à solução etanólica, sob um brando aquecimento (45 °C). O hexilenoglicol foi adicionado gota a gota com o uso de um funil de adição. A massa de hexilenoglicol foi calculada com relação à massa de isopropóxido de alumínio, de modo a se obter uma razão mássica isopropóxido de alumínio/hexilenoglicol igual a 0,86. Realizada a adição do hexilenoglicol, a temperatura do sistema foi elevada ao redor de 90-95 °C, a qual foi mantida por 0,5 hora, sob agitação. A solução resultante era bastante homogênea, com cor verde escuro.

Na próxima etapa deu-se a adição de 143,5 gramas de isopropóxido de alumínio, de modo muito lento, sob agitação e em temperatura ao redor de 95 °C . A solução obtida foi mantida, na temperatura citada, sob agitação por 4 horas. Ao final deste período, foi acrescentada ao balão, gota a gota, mediante o uso de um funil de adição, uma solução contendo 30 mL de etanol e 10 mL de água deionizada. Com acréscimos da quantidade de água, a solução no interior do balão foi se tornando densa e viscosa, a qual foi mantida sob agitação, na temperatura especificada, por mais meia hora, para que houvesse uma completa homogeneização da mistura. Uma segunda solução contendo 30 mL de etanol e 10 mL de água deionizada foi adicionada sob agitação à mistura anterior, também a 95 °C, resultando em um aumento de viscosidade do meio. Por último, uma terceira solução com 50 mL de etanol e 25 mL de água deionizada foi acrescentada para completar a hidrólise. Com este último procedimento, a solução se solidificou, formando um gel, o qual foi mantido sob agitação, na mesma temperatura, por 3 horas, para que ocorresse sua completa coagulação. Por fim, os sistemas de agitação e aquecimento foram desligados, sendo deixado o balão de preparação em repouso por 24 horas. O gel obtido foi seco, como será descrito no item 2.1.3.1 .

Na preparação do catalisador Sn/Al₂O₃ (SnAl), o cloreto de estanho, também por se constituir num material altamente higroscópico, foi manipulado durante todo o processo de obtenção do catalisador, em atmosfera controlada de N₂.

O catalisador monometálico de Sn/Al₂O₃, com carga metálica nominal de 5 % em peso foi preparado dissolvendo-se 1,0 grama de cloreto de estanho (SnCl₂.2H₂O) em 25 mL de etanol. Tal como no caso precedente, a solução foi transferida para um balão de três bocas (250 mL), e mantida sob agitação por 15 minutos à temperatura ambiente. A esta solução, foram adicionados, muito lentamente, com o uso de um balão de adição, 46,4 gramas de hexilenoglicol. Após todo o hexilenoglicol ter sido acrescentado, a temperatura do banho foi aumentada para 90 - 95 °C, e sob agitação, permaneceu por 0,5 hora.

Na próxima etapa, foram colocados 40 gramas de isopropóxido de alumínio, quantidade suficiente para preparar o catalisador na condição desejada. O procedimento restante se repetiu como no caso do catalisador monometálico de rutênio.

b. Catalisador Bimetálico – Ru4Sn/Al₂O₃

A manipulação dos precursores dos catalisadores bimetálicos foi tal como no caso dos monometálicos. Para a preparação do catalisador 2 %Ru - 4,7%Sn/Al₂O₃ (Ru4SnAl), com razão Sn/Ru igual a 2, foram preparadas separadamente duas soluções etanólicas contendo os sais precursores. A primeira continha 1 grama de cloreto de rutênio anidro (RuCl₃), seco, e dissolvido em 25 mL de etanol absoluto, e a outra 2,18 gramas de cloreto de estanho (SnCl₂.2H₂O), do mesmo modo, dissolvido em 25 mL de etanol absoluto. Primeiramente, a solução de rutênio foi transferida para o balão de três bocas, como descrito anteriormente, e sobre a mesma, sob agitação, foi acrescentada a solução de cloreto de estanho. A solução etanólica resultante foi mantida sob agitação por aproximadamente 15 minutos.

À nova solução, foram adicionados, através de um funil de adição, de forma muito lenta, 105,7 gramas de hexilenoglicol, com um ligeiro aquecimento (45 °C). Após todo o hexilenoglicol ter sido adicionado, aumentou-se a temperatura do banho para 90-95 °C, mantendo-se a mistura sob agitação por 0,5 hora, obtendo-se assim uma solução homogênea verde-escuro. Em seguida, na mesma temperatura e ainda sob agitação, foram inseridos 91,1 gramas de isopropóxido de alumínio, quantidade calculada para preparar o catalisador nas condições especificadas. A solução obtida foi mantida nestas condições, por 4 horas. As demais etapas foram efetuadas como exposto na preparação do catalisador monometálico de rutênio.

2.1.3.1 – Secagem dos Catalisadores Sol-Gel

O gel obtido na etapa de preparação de cada catalisador foi seco em um evaporador rotatório com temperatura variando de 40 a 80 °C por um período aproximado de 6 horas para a retirada do excesso de solvente. O aumento de temperatura foi gradual de modo a prevenir o arraste de sólido para dentro do rotaevaporador. A seguir, foi realizada uma destilação a vácuo, aumentando-se a temperatura, para remoção do excesso de hexilenoglicol e dos demais solventes, água e etanol. A destilação foi realizada sob um

aquecimento lento da temperatura ambiente até 170 °C, com o objetivo de separar primeiramente os solventes com menores pontos de ebulição e depois o hexilenoglicol, cujo ponto de ebulição é maior que os demais. Inicialmente, o sólido foi seco à temperatura ambiente por 3 horas. Então, a temperatura foi aumentada, muita lentamente até 100 °C, com uma taxa de aquecimento de 1,7 °Cmin⁻¹. O sólido foi mantido nesta temperatura por 1 hora, a partir de então a temperatura foi elevada até 170 °C, à taxa de aquecimento de 0,6 °Cmin⁻¹. O sistema foi mantido na temperatura de 170 °C por 2 horas.

Após a destilação, o sólido foi removido para um balão de parede grossa e, seco em linha de alto vácuo por 24 horas a 170 °C. Nesta etapa, o sólido foi aquecido da temperatura ambiente até 170 °C, empregando uma taxa de 0,8 °Cmin⁻¹.

2.2 – Tratamentos Térmicos dos Catalisadores

2.2.1 - Calcinação dos Catalisadores

Após a secagem o catalisador foi submetido à calcinação, ou seja, um tratamento térmico em atmosfera de ar sintético, com o fim de eliminar o cloro e, conseqüentemente, levar à formação das fases óxidas.

Os catalisadores aqui preparados foram calcinados em uma célula de vidro ou de quartzo, no caso de temperaturas elevadas. Nesta célula, há uma placa porosa de vidro sinterizado, onde é colocado o catalisador, e em suas extremidades existem adaptações para entrada e saída de gás. A alimentação de gás foi feita em fluxo ascendente, a uma vazão de 50 mLmin⁻¹. Para os catalisadores impregnados suportados em óxido de alumínio as temperaturas de calcinação foram de 400 °C e 600 °C, e para os suportados em óxido de titânio, esta temperatura foi de 400 °C. Para os catalisadores preparados pela metodologia sol-gel, a temperatura de calcinação foi de 450 °C. As temperaturas de calcinação de 400 e 450 °C foi determinada por SANTOS (1999) tomando como base o perfil termogravimétrico de perda de massa em atmosfera oxidante (ar sintético) ou em atmosfera de gás inerte (nitrogênio) para cada catalisador.

A temperatura de calcinação foi atingida com uma velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, independentemente do sistema catalítico utilizado.

2.2.2. Redução dos Catalisadores

O tratamento de redução é realizado com o fim de se obter o elemento ativo em seu estado metálico, pois é nessa forma que exerce sua função hidrogenante/desidrogenante. Em outros termos, é na superfície do metal ativo, reduzido a seu estado metálico, que ocorre a quimissorção dissociativa de hidrogênio molecular em hidrogênio atômico, o qual é posteriormente adicionado à molécula reagente, durante o processo de redução. A ativação dos precursores óxidos sob fluxo de H_2 conduz à formação destas fases ativas. Assim, os catalisadores calcinados, em suas respectivas temperaturas, foram submetidos a uma redução em atmosfera de H_2 puro.

Os catalisadores suportados em óxido de alumínio foram reduzidos na temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, independente do método de preparação. Os catalisadores suportados em óxido de titânio foram reduzidos em duas temperaturas distintas, a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estes valores, estão, em parte, baseados nos testes de redução à temperatura programada (RTP), apresentados mais adiante no item 3.1. Por outro lado, como a titânia é um óxido redutível, estes valores foram também escolhidos para se observar o efeito da temperatura de redução sobre o curso da reação de hidrogenação do adipato de dimetila, e verificar possíveis efeitos resultantes da interação metal-suporte.

2.3 - Caracterização dos Catalisadores

2.3.1 - Redução à Temperatura Programada

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) é empregada para a caracterização físico-química de sólidos cujo princípio se baseia na redutibilidade dos metais presentes no catalisador.

O método consiste em colocar o sólido em contato com uma mistura de gás redutor (geralmente um pequeno volume percentual de hidrogênio diluído em gás inerte como nitrogênio ou argônio) e submetê-lo a um aquecimento programado da temperatura ambiente até a temperatura em que o catalisador seja totalmente reduzido. A taxa de redução é continuamente monitorada pela medida da composição do gás efluente do reator, por meio de um detector de condutividade térmica. Quando a redução termina, a concentração de hidrogênio na mistura gasosa retorna ao seu valor nominal, caracterizando, assim, o pico de redução.

No presente estudo, as análises de RTP foram realizadas num equipamento convencional, e composta por:

- Um reator de quartzo, na forma de um tubo em U;
- Um forno elétrico;
- Um programador linear de temperatura;
- Um detector de condutividade térmica;
- Um cilindro contendo a mistura redutora, constituída por 98 % N₂ e 2 % H₂;
- Um cilindro de gás inerte usado como referência, N₂;
- Um leito de peneira molecular 5A, para a remoção da água formada durante a redução;
- Um fluxímetro de filme para leitura da vazão gasosa;
- Um controlador de fluxo gasoso;
- Um par de termopares para medir e controlar a temperatura do leito catalítico.

As análises foram realizadas inserindo-se 100 mg de catalisador no reator de quartzo, na forma de um tubo em U, e promovendo um aquecimento programado desde a temperatura ambiente até 900 °C, empregando uma taxa de 10 °Cmin⁻¹. A vazão do fluxo gasoso utilizada foi de 60 mLmin⁻¹.

2.3.2 - Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer, ou espectroscopia de ressonância gama nuclear, é uma técnica relativamente sofisticada e bastante precisa, capaz de medir as interações hiperfínas do núcleo de determinados elementos com sua vizinhança.

Na Figura 2.1 é esboçado um espectro Mössbauer característico e os parâmetros envolvidos em sua análise. É de importância ressaltar que os gráficos de absorção gama que se obtém experimentalmente são constituídos pela superposição de diversas linhas e para tratá-los é necessário o uso de programas computacionais adequados para este fim. Além disso, em espectroscopia Mössbauer, as escalas de energia são convencionalmente referidas em ms^{-1} ao invés de eV ou outras unidades de energia.

A análise qualitativa de cada um dos parâmetros Mössbauer, disposto na Figura 2.1, pode ser definida como:

- **Desvio Isomérico (IS ou δ)** – O desvio isomérico é proporcional à densidade de cargas eletrônicas no núcleo do Sn, que é o elemento estudado neste trabalho. Como os elétrons *s* tem uma densidade finita no núcleo, um aumento na população dos orbitais *s* aumenta o valor do desvio isomérico IS. Por outro lado, um aumento na população de outros orbitais (*p* e *d*) reduz o valor do desvio devido ao efeito de blindagem sobre os elétrons *s*. Com relação ao estanho, a análise qualitativa do parâmetro desvio isomérico é decisiva para identificar o estado de oxidação das espécies de estanho presentes na amostra. Isto porque os íons Sn^{2+} e Sn^{4+} são espécies $5s^2$ e $4d^{10}$, respectivamente. Os valores extremos do desvio isomérico para estes íons são $+5,6 \text{ mms}^{-1}$ e $-3,0 \text{ mms}^{-1}$. Assim, a espectroscopia Mössbauer, por meio do parâmetro IS, assegura a distinção das espécies Sn^{2+} e Sn^{4+} .

- **Desdobramento Quadrupolar (QS ou Δ)** – Este parâmetro representa a medida do gradiente de campo magnético no núcleo do elemento estudado, fornecendo dados relativos à simetria, distribuição de cargas ao redor do núcleo, principalmente os elétrons de valência. Assim, quanto mais simétrica a distribuição de cargas, ou seja, quando mais próximo da estrutura cristalina for o sólido analisado, menores são os valores de QS.

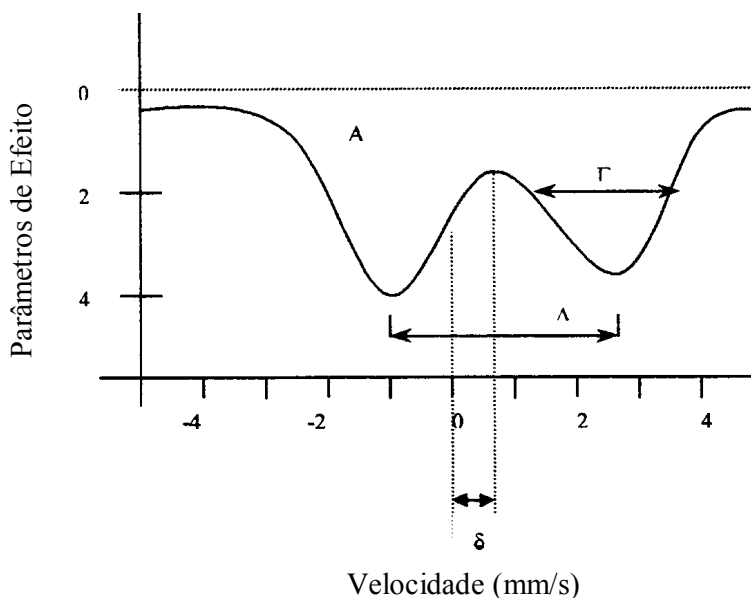


Figura 2.1 – Esboço de um espectro de Mössbauer obtido experimentalmente e seus respectivos parâmetros hiperfinos.

- **Largura da Linha (Γ)** – Refere-se aos aspectos dinâmicos dos átomos estudados, o que não é de interesse no presente caso. Geralmente, a largura da linha (Γ) é analisada no caso de ligas de metais imiscíveis como Ag-Fe, Pb-Fe. Nestes casos, os sistemas apresentam efeitos de difusão atômica e a largura da linha aumenta bastante, sendo, então, um parâmetro muito importante na análise dos espectros de Mössbauer.

- **Área sob a curva** – Sua análise é relevante no caso da formação de mais de um tipo de sítio, para que se possa determinar a quantidade relativa de cada um deles.

Os espectros de Mössbauer dos catalisadores suportados de RuSn deste trabalho foram identificados por meio de uma fonte radioativa de ^{119}Sn numa matriz de BaSnO_3 com ressonância a 23,9 KeV. As medidas das amostras reduzidas foram efetuadas em baixa temperatura com o uso de um criostato de banho para hélio líquido, para isto adapta-se ao transdutor senoidal um longo tubo de aço de parede muito fina, tendo em seu interior uma haste com as devidas molas de acoplamento que propaga o movimento oscilatório. A fonte e o absorvedor são montados convenientemente na extremidade deste tubo, o qual é mergulhado diretamente no reservatório de hélio, ficando a fonte e a amostra à temperatura do hélio líquido (4,2 K).

Um catalisador RuSn/Al, somente calcinado foi analisado apenas para fins comparativos, já que a definição das fases ocorre com o tratamento de redução. Neste caso, a medida foi feita na temperatura do nitrogênio líquido (300 K).

As medidas de espectroscopia Mössbauer deste trabalho foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) situado na cidade do Rio de Janeiro.

2.3.3 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

A caracterização de catalisadores por meio da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é muito importante pois permite determinar e quantificar a composição superficial do catalisador.

Os catalisadores de Ru e Sn deste estudo foram analisados por meio de um analisador hemisférico HA 100 VSI, operando no modo de transmissão fixo (energia de passagem 44 eV). A radiação utilizada para a excitação foi Al K α (1986,6 eV) e a pressão utilizada nas medidas foram inferiores a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar.

A caracterização dos catalisadores deste estudo por meio da Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X foi realizada pelo Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas.

2.3.4 – Ensaios Catalíticos

O desempenho dos catalisadores preparados à base de rutênio foi avaliado na hidrogenação do éster adipato de dimetila, derivado do ácido adípico, quanto à atividade e seletividade aos produtos da reação. Para fins comparativos, o catalisador Sn/Al também foi testado na reação.

Os ensaios catalíticos foram realizados à temperatura de 255 °C e pressão de hidrogênio de 50 bar, sob agitação constante de 1500 rpm. As condições experimentais de temperatura e pressão foram estabelecidas com base em vários ensaios preliminares de

hidrogenação, nos quais variou-se a temperatura, pressão, concentração do substrato e massa de catalisador, considerando valores extremos, conforme a Tabela 2.2.

A partir destes resultados as condições ideais de reação foram estabelecidas. Entretanto, é válido mencionar que muito embora as condições consideradas ótimas em termos de seletividade para a reação tenham sido os valores do limite superior, estes são relativamente baixos quando comparados com a maioria dos trabalhos encontrados na literatura. Geralmente, nesta classe de reação as pressões de hidrogênio são da ordem de 100 bar. Adicionalmente, as massas de catalisador utilizadas são em alguns casos abusivas, e sob o ponto de vista de fenômenos de transferência de massa, inviáveis.

Tabela 2.2 – Variáveis testadas na hidrogenação do adipato de dimetila para o estabelecimento das condições reacionais.

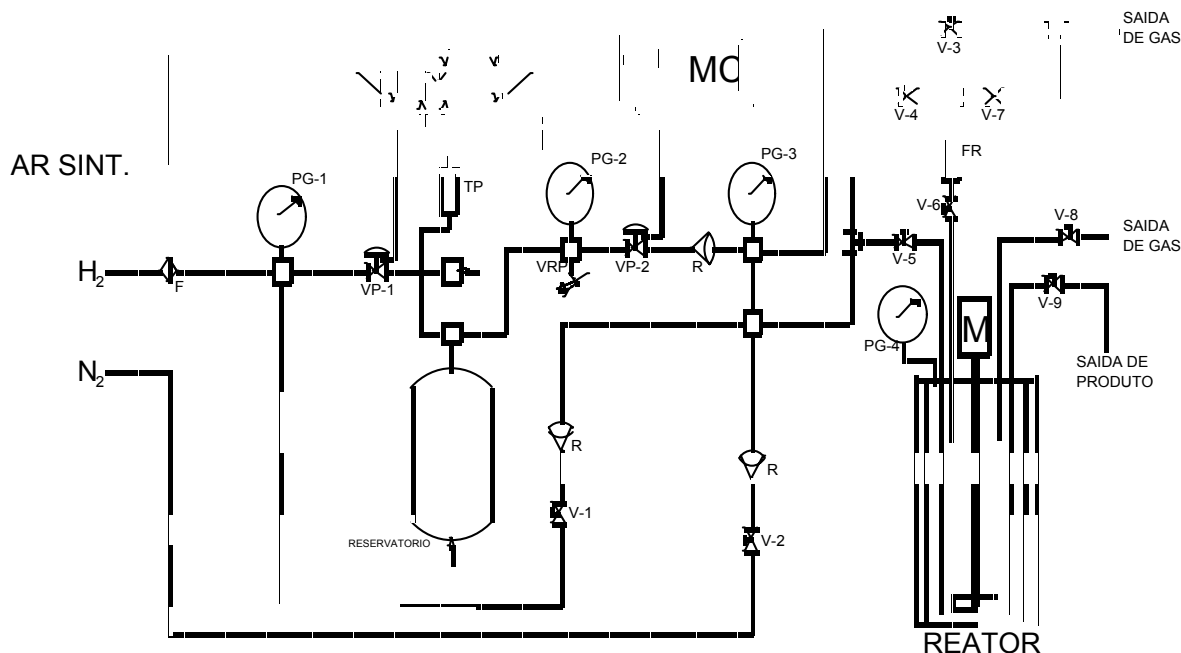
Variáveis	Nível	
	Extremo Inferior	Extremo Superior
Temperatura (°C)	100	255
Pressão (bar)	10	50
Massa de catalisador (g)	0,70	1,40
Concentração de Adipato (mmolL ⁻¹)	119,4	407,4

A velocidade de agitação de 1500 rpm foi considerada por SILVA (1995), como suficiente, para manter o sistema isento de limitações difusionais.

O solvente adotado nos ensaios catalíticos foi o 1,4-dioxano, o qual garantiu um meio reacional homogêneo. Tal escolha foi fundamentada no fato de que alguns prováveis produtos da reação, como o 1,6-hexanodiol e o ácido adípico, serem sólidos. Vários outros solventes testados, incluindo a água, etanol, butanol, pentanol e octanol não foram capazes de garantir um meio homogêneo, mesmo sob a temperatura da reação.

2.3.4.1 – Descrição da Aparelhagem Experimental

A Figura 2.2 ilustra a montagem experimental utilizada nos ensaios catalíticos que consiste, basicamente, de um reator PARR de alta pressão e um sistema de alimentação gasosa.



Legenda:

PG-1 = medidor de pressão na linha

PG-2 = medidor de pressão no reservatório

PG-3 = medidor de alimentação no reator

VRP = válvula reguladora de pressão

V-1, V-2, e V-3 = válvulas-agulha no módulo de alimentação

V-4, V-5, V-6, V-7, V-8 e V-9 = válvulas operacionais do reator

PG-4 = medidor de pressão do reator

FR = ampola de reagente

MC = módulo de controle

TP = transdutor de pressão

VP-1 e VP-2 = válvulas pneumáticas

M = motor para agitação dos reagente

R = válvula de retenção (evita retorno do gás)

F = filtro de gases

Figura 2.2 – Ilustração da aparelhagem experimental empregada nos testes catalíticos.

O reator PARR com capacidade de 300 mL é constituído de aço inoxidável 316 sendo equipado com um eixo de agitação mecânica com regulagem de velocidade. Na parte superior da autoclave se encontra conectado um frasco de aço inoxidável para acomodação do substrato, que por sua vez está interligado pela outra extremidade ao sistema de alimentação de gás reagente.

A coleta de amostras é efetuada por meio de uma válvula que contém uma adaptação para a saída de líquidos. Esta válvula apresenta também uma placa porosa (um filtro) para a retenção do catalisador durante a retirada de amostras. O sistema reacional é acoplado a um módulo controlador de temperatura que, por meio de um termopar instalado dentro do reator, possibilita o controle da temperatura durante a reação.

O sistema de alimentação de gás reagente é constituído por um reservatório de alta pressão para armazenamento gasoso, uma válvula de controle manual de fluxo e um módulo controlador de pressão. O consumo de hidrogênio dentro do reator é monitorado por um transdutor que envia sinais para um microcomputador em conexão com o sistema.

As reações de hidrogenação do adipato de dimetila foram realizadas conforme o protocolo descrito a seguir:

- Introduziram-se 1,40 g de catalisador, previamente reduzidos, juntamente com 80 mL do solvente 1,4-dioxano (Merck) no reator, o qual foi em seguida hermeticamente fechado. Com o uso de uma seringa de 25 mL foram injetados na ampola de reagente 7,09 gramas do substrato adipato de dimetila (Aldrich) e 3,6 gramas de tetradecano, diluídos no solvente 1,4-dioxano (Aldrich), perfazendo um volume de 20 mL. Os valores das concentrações nominais de adipato de dimetila e n-tetradecano adicionados ao meio reacional eram, respectivamente, de 407,0 e 181,5 mmolL⁻¹. O n-tetradecano injetado foi empregado como padrão interno para a quantificação de reagente e produtos da reação na análise cromatográfica. O volume total de reação foi de 100 mL.

- Após o reator ser completamente isolado da atmosfera externa, deu-se a etapa de purga para completa remoção do ar existente no interior do reator. Primeiramente, o reator foi purgado por três vezes com N₂ a pressão de 20 bar e depois por mais quatro vezes com H₂ à pressão de 50 bar. Terminada esta etapa, o reator foi aquecido até a temperatura de 255 °C e, na pressão de 50 bar, deu-se início à ativação *in situ* do catalisador, com duração de 1 hora, para garantir que o elemento ativo se mantivesse no estado metálico.

- Decorrido o tempo de ativação, com o sistema nas condições esperadas para a reação, interrompeu-se momentaneamente a alimentação de H₂, e diminuiu-se a pressão dentro do reator em 10 bar, ocasionando uma diferença de pressão em relação à ampola contendo o substrato e o padrão interno. Esta queda de pressão, juntamente com a abertura da alimentação de gás reagente ao frasco, possibilitou a injeção da solução do substrato com o padrão interno ao meio reacional. Imediatamente se reestabeleceu a alimentação de H₂, o frasco de reagentes foi isolado do processo e, simultaneamente, o sistema de aquisição de dados foi acionado, dando-se início à reação de hidrogenação do adipato de dimetila. Em intervalos regulares de tempo foram coletadas amostras da reação e, como a temperatura da reação era relativamente alta, os frascos de amostras foram resfriados durante este processo visando evitar a perda de componentes voláteis.

2.3.4.2 – Cromatografia Gasosa

A concentração dos compostos presentes na mistura efluente do reator foi determinada por cromatografia gasosa.

O padrão interno usado foi o n-tetradecano, por se comportar de maneira inerte nas condições reacionais estudadas e por apresentar excelente separação junto aos demais compostos. Vale ressaltar que todos os compostos envolvidos na reação foram identificados por meio de um espectrofotômetro de massa GC/MS 5988 A.

A hidrogenação catalítica do adipato de dimetila pode resultar em variados produtos como lactonas, éteres cíclicos, mono ésteres, álcoois carboxílicos, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Entretanto, alguns compostos não puderam ser identificados por não possuírem padrões comerciais disponíveis para calibração. Tais compostos, por questões de conveniência, foram agrupados e nomeados como **outros**. Adicionalmente, como durante a reação ocorre a liberação de metanol, resultante da hidrogenólise do éster, fez-se uma curva de calibração para o mesmo, para determinar sua concentração durante o curso da reação, e verificar os balanços de massa.

As curvas de calibração construídas para os principais produtos da reação apresentaram valores muito próximos entre si, o que permitiu fazer um ajuste para o cálculo

das concentrações dos produtos **outros**, com base na média aritmética das curvas experimentais dos demais compostos.

O aparelho utilizado para as análises de cromatografia gasosa foi um ThermoQuest / Trace GC equipado com uma coluna capilar OV-1, de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro, cuja fase estacionária é um filme de 100 % dimetil siloxano. O detector usado foi do tipo ionização de chama (FID), e o gás de arraste foi o hélio. As condições empregadas em cada análise cromatográfica foram:

A - Primeiro Patamar: 60 °C – 3 minutos

B - Primeira Rampa: 5 °C/min até 195 °C

C - Segunda Rampa: 50 °C/min até 250 °C

D - Segundo Patamar: 250 °C por 10 minutos para a limpeza da coluna.

Durante as análises cromatográficas o injetor e o detector foram mantidos na temperatura de 300 °C.

2.3.4.3 – Cálculos dos Resultados

Com os valores das concentrações de cada componente da mistura efluente do reator, em seus respectivos tempos, foram efetuados os cálculos para avaliar o desempenho de cada catalisador.

A fração de adipato de dimetila consumida na reação, ou seja, sua conversão para um tempo específico de reação, foi obtida segundo a seguinte expressão:

$$X_c = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (2.1)$$

Onde X_c representa a conversão de adipato de dimetila num dado tempo t ;

C_0 , é a concentração inicial de adipato de dimetila colocado no reator e C_t , a concentração de adipato de dimetila num instante t , ambas em mmolL^{-1} .

A seletividade de cada componente *i*, num tempo *t* de reação, foi calculada utilizando uma base de cálculo livre de metanol, mediante a equação 2.2:

$$[\text{seletividade, \%}] = \frac{[C_i]_t}{\sum_i^n [C_{\text{produtos}}]_t} * 100 \quad (2.2)$$

Onde:

$[C_i]_t$ exprime a concentração de um produto *i* no tempo *t* de reação avaliado, em mmolL⁻¹;

$\sum_i^n [C_{\text{produtos}}]_t$ é o somatório das concentrações de todos os componentes, presentes na amostra no instante *t*, em mmolL⁻¹.

Capítulo 03

CAPÍTULO 03

3 – Caracterização dos Catalisadores Suportados em Alumina

Neste capítulo são apresentados os resultados de redução à temperatura programada e espectroscopia Mössbauer dos catalisadores suportados em alumina, preparados conforme descrição no Capítulo 02. A análise minuciosa da caracterização destes sistemas catalíticos revela informações muito importantes relativas a efeitos provenientes da inserção de Sn e de seu conteúdo em catalisadores de Ru/Alumina, do aumento da temperatura de calcinação nos sistemas obtidos via impregnação, e da rota de preparação adotada.

3.1 – Redução à Temperatura Programada – RTP

As curvas obtidas a partir da técnica de redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores suportados em óxido de alumínio são mostradas na seqüência de acordo com a presença de Sn, tratamento de calcinação e metodologia de preparação.

3.1.1 – Catalisadores Impregnados

3.1.1.a - Calcinados a 400 °C

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores Ru/Al, Sn/Al e RuSn/Al, calcinados a 400 °C são exibidos na Figura 3.1.

O gráfico de RTP obtido para o sistema Ru/Al-400 (Figura 3.1.a), exhibe apenas um pico de consumo de hidrogênio, ao redor de 190 °C, o qual é relativo à redução da espécie Ru^{4+} a Ru^0 . Tal afirmação é fundamentada na literatura a que se tem acesso, pois de acordo com JINXIANG *et al* (1988), catalisadores impregnados de Ru/ Al_2O_3 , calcinados em 480 °C, exibiram picos de redução na faixa de 178 a 265 °C, com máximos em torno de

200 °C, cujos deslocamentos para maiores temperaturas acompanhou o aumento dos teores de Ru. Tais picos foram relacionados à redução do óxido RuO₂, fase formada após o tratamento de calcinação. Do mesmo modo, REYES *et al* (1997) constataram que em catalisadores de Ru/TiO₂, após calcinação a 400 °C, o Ru se encontrava na forma do óxido RuO₂.

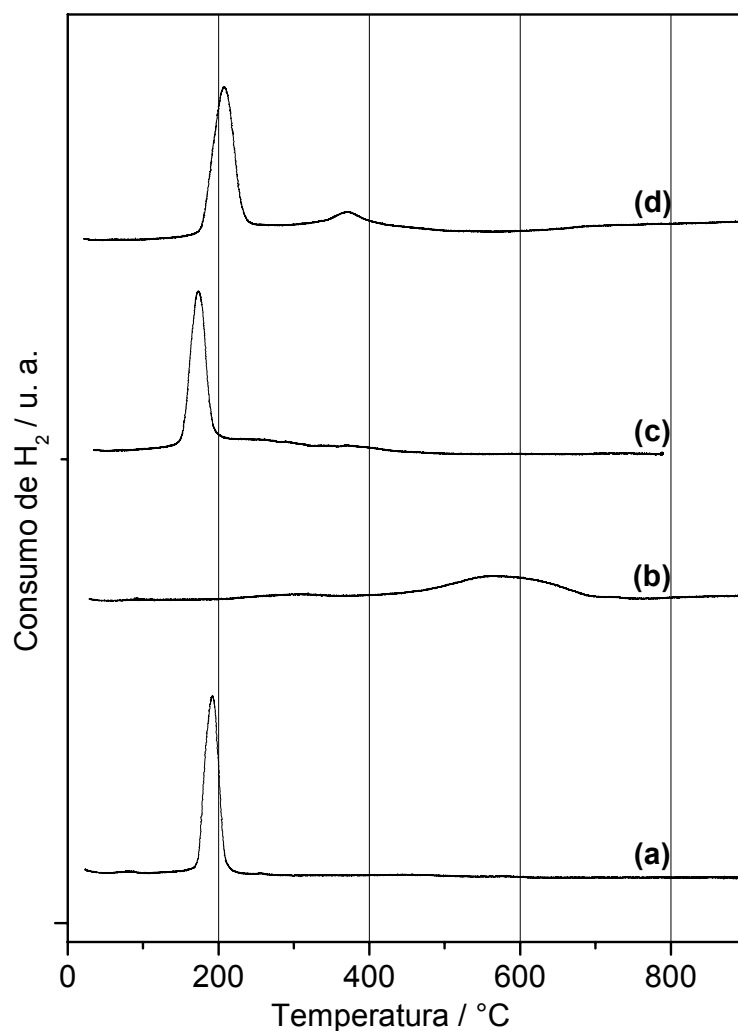


Figura 3.1 – Perfis de RTP dos catalisadores impregnados Ru/Al, Sn/Al e RuSn/Al, calcinados a 400 °C:

(a) Ru/Al-400 (b) Sn/Al-400 (c) Ru₂Sn/Al (Sn/Ru=1) (d) Ru₄Sn/Al-400 (Sn/Ru=2).

O gráfico de RTP da amostra Sn/Al-400 (Figura 3.1.b) mostra a ocorrência de um pico em aproximadamente 570 °C, o qual se trata, muito provavelmente, da redução de

Sn^{2+} complexado com a alumina. A formação do referido complexo reflete a alta afinidade que o Sn possui com a alumina e é concordante com resultados anteriores de outros autores, BURCH (1981), LIESKE e VÖLTER (1984) e SEXTON *et al* (1984).

Na Figura 3.1.c tem-se o perfil de redução do catalisador bimetálico Ru₂Sn/Al-400, com razão Sn/Ru igual a 1, a partir do qual é nítida a formação de apenas um pico de consumo de hidrogênio, deslocado para uma temperatura inferior àquela exibida pelo catalisador monometálico Ru/Al-400. Tal pico sugere a redução do óxido RuO₂ e de óxidos de Sn em provável interação com o Ru. Este comportamento distinto do que geralmente se observa em presença de aditivos, denota que a modificação da superfície catalítica pela inserção do Sn teria facilitado a redução do Ru. Este comportamento pode ter sido ocasionado pela presença de óxidos de Sn, que segundo relatos da literatura, originam um espaçamento dos sítios ativos de Ru, ocasionando acréscimos nas medidas de dispersão obtidas por quimissorção de H₂, como já evidenciado por outros autores (JONES e McNICOL (1986), LLORCA *et al* (1999) e SILVA *et al* (2003)).

Por outro lado, a curva de RTP do catalisador bimetálico Ru₄Sn/Al-400, com razão molar Sn/Ru igual a 2 (Figura 3.1.d), evidencia um comportamento contrário ao observado para o catalisador anterior. Neste caso, observa-se um pico grande e bem definido deslocado para uma temperatura maior, ao redor de 208 °C, indicando a redução do RuO₂ em interação com óxidos de Sn. O aumento da temperatura de redução deste pico comparado com o catalisador Ru/Al-400 é característico do efeito interação metal-aditivo, indicando que neste sistema há uma interação efetiva entre metal ativo e promotor.

De um modo geral, as curvas de RTP obtidas para os catalisadores bimetálicos Ru₂Sn/Al e Ru₄Sn/Al-400 indicam que os metais Ru e Sn estão interagindo fortemente, estando todo Sn em íntimo contato com o Ru.

3.1.1.b - Calcinação a 600 °C

Os perfis de RTP dos catalisadores calcinados a 600 °C são ilustrados pela Figura 3.2. Como no caso anterior, o catalisador monometálico Ru/Al-600 exibiu somente um pico

de consumo de hidrogênio, na temperatura de 190 °C, associado à redução da espécie RuO₂.

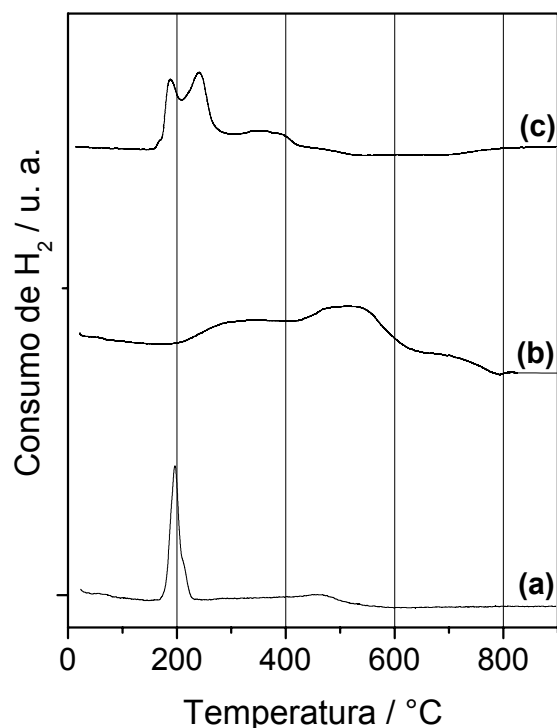


Figura 3.2 – Perfis de RTP dos catalisadores impregnados de Ru e Sn, suportados em alumina, calcinados a 600 °C: **(a)** Ru/Al-600 **(b)** Sn/Al-600 **(c)** Ru₄Sn/Al-600.

Por sua vez, o catalisador Sn/Al-600 exibiu três picos de redução, bastante alargados, com máximos em aproximadamente 320, 510 e 700 °C. O primeiro pico pode ser atribuído à redução do Sn⁴⁺ a Sn²⁺, e o segundo e o terceiro pico à redução de um complexo de Sn²⁺ interagindo com a alumina e de aluminato de Sn (SnAl₂O₅), respectivamente. A formação do SnAl₂O₅ ocorre pela alta afinidade existente entre Sn e alumina, promovida pela temperatura de calcinação usada (SALES *et al* (2000)).

Em contrapartida, o perfil de RTP do catalisador Ru₄Sn/Al-600 (Figura 3.2.c) reflete uma tendência completamente distinta da observada para o respectivo catalisador calcinado a 400 °C. Neste caso, ocorrem dois picos de redução, um em 190 °C, não deslocado com relação ao catalisador monometálico Ru/Al-600, relativo à redução do composto RuO₂, evidenciando a presença de Ru metálico isolado na superfície do catalisador. O segundo pico, locado em torno de 240 °C pode ser atribuído à redução de

compostos de Sn interagindo com o Ru visto que o pico de redução deslocou ligeiramente para temperatura superior. O outro pico, centrado em 380 °C, seria proveniente da redução do complexo Sn^{2+} -alumina, a qual é facilitada pela presença de Ru metálico.

Estes comentários indicam que neste catalisador a interação entre Ru e Sn é mais fraca do que aquela exibida pelo catalisador Ru₄Sn/Al-400, indicando um efeito negativo da temperatura de calcinação sobre a interação dos metais.

3.1.2 – Catalisadores Sol-Gel

Os perfis de RTP dos catalisadores preparados pela técnica sol-gel, ou mistura-química, são expostos na Figura 3.3. Assim como nos casos anteriores, o catalisador monometálico RuAl exibiu apenas um pico de consumo de hidrogênio a aproximadamente 200 °C, originário da redução do composto RuO₂. Tal proposição é feita admitindo-se que as considerações tomadas anteriormente, para os catalisadores impregnados, possam ser estendidas aos sistemas sol-gel. Nota-se, contudo, um ligeiro aumento desta temperatura em comparação com os catalisadores Ru/Al, o que é consistente, uma vez que a rota de preparação em questão leva à formação de um catalisador onde o Ru é altamente disperso, sendo incorporado à estrutura do suporte, apresentando, portanto, um maior grau de interação entre Ru e alumina do que no caso de catalisadores convencionalmente preparados, LOPES *et al* (1992). A oclusão do metal ativo pelo suporte também foi verificada em catalisadores sol-gel de Pt em alumina, característica conferida pela metodologia de preparação, explicando também os menores valores das medidas de quimissorção de H₂ exibida por estes catalisadores, CHO *et al* (1998).

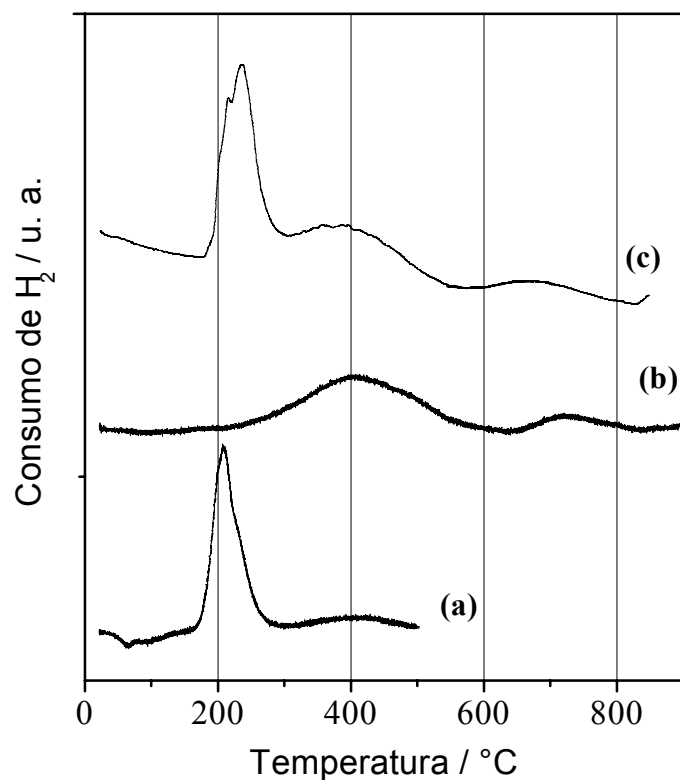


Figura 3.3. – Perfis de RTP dos catalisadores sol-gel de Ru e Sn em alumina, calcinados a 450 °C, (SANTOS *et al* (2001)): **(a)** RuAl **(b)** SnAl **(c)** Ru₄SnAl.

Com relação ao catalisador SnAl, de acordo com sua curva de RTP mostrada na Figura 3.3.b, houve a formação de dois picos, bastante alargados, com máximos em torno de 410 e 720 °C. Do mesmo modo que nos catalisadores impregnados, o Sn está presente, também neste caso, sob diferentes estados de oxidação. Entretanto, deve ser considerado que as temperaturas de redução das espécies de Sn nos catalisadores sol-gel são significativamente superiores às observadas para os catalisadores impregnados. Esta diferença pode ser interpretada em termos da natureza do método de preparação sol-gel, pois a interação entre o Sn e alumina são mais intensas neste caso, característica resultante da natureza do método de preparação.

Finalmente, a figura de RTP do catalisador bimetálico Ru₄SnAl (Figura 3.3.c), permite visualizar a ocorrência de três picos de redução. Entretanto, uma simples análise deste perfil mostra nitidamente que o mesmo é composto pela superposição dos respectivos

catalisadores monometálicos, ressaltando que nesta amostra a interação entre Ru e Sn é muito fraca, e que o Sn está interagindo preferencialmente com a alumina.

As curvas de RTP do catalisador Ru₄SnAl e do Ru₄Sn/Al-600 mostram uma semelhança entre ambos, ou seja, a partir destes resultados é possível inferir que a interação entre Ru e Sn nestes sistemas é menor do que no catalisador Ru₄Sn/Al-400. No caso do catalisador Ru₄Sn/Al-600, segundo suas curvas, ocorre a existência de Ru metálico isolado, sem interação com o Sn. No Ru₄SnAl a interação entre eles é mais fraca pois ambos os metais são incorporados à massa global do catalisador, promovendo, assim uma maior interação entre o Sn e o suporte.

3.2 – Espectroscopia Mössbauer

As espécies de Sn identificadas nos catalisadores RuSn/Al por espectroscopia Mössbauer são apresentadas e discutidas neste tópico. Na Tabela 3.1 estão listados alguns valores de IS e QS relatados na literatura e usados neste estudo como referência.

Tabela 3.1 – Espectroscopia Mössbauer de alguns compostos de Sn e seus valores de IS e QS (mms⁻¹) disponíveis na literatura.

Composto	Espécies de Sn	IS (mms ⁻¹)	QS (mms ⁻¹)	Referência
SnO ₂	Sn ⁴⁺	0,00	0,54	SALES <i>et al</i> (2000)
SnO	Sn ²⁺	2,90	2,00	STIEVANO <i>et al</i> (1999)
SnCl ₂ .2H ₂ O	SnCl ₂ .2H ₂ O	3,66	1,30	STIEVANO <i>et al</i> (1999)
5SnO.2H ₂ O	5SnO.2H ₂ O	2,85	2,04	DAVIES <i>et al</i> (1968)
3SnO.H ₂ O	3SnO.H ₂ O	2,74	2,19	HONNICK e ZUCHERMAN (1976)
Sn(OH) ₂	3SnO.H ₂ O	2.83	2.20	HONNICK e ZUCHERMAN (1976)
Ru ₃ Sn ₁₅ O ₁₄	Ru ₃ Sn ₁₅ O ₁₄ ¹)	1,56	2,26	STIEVANO <i>et al</i> (1999)
SnAl ₂ O ₅	SnAl ₂ O ₅	0,02	0,65	SALES <i>et al</i> (2000)

A Tabela 3.2 contém os valores medidos dos parâmetros Mössbauer das espécies de Sn presentes nos catalisadores Sn/Al-600, RuSn/Al-400, Ru4Sn/Al-600, após redução a 400 °C. Foi obtido também um espectro da amostra Ru4Sn/Al-600 somente calcinada, apenas para fins comparativos.

Tabela 3.2 – Parâmetros hiperfinos medidos para as amostras de Ru e Sn, suportadas em alumina.

Catalisador	Espécies de Sn	IS (mms^{-1})	QS (mms^{-1})	Área (%)
Ru2Sn/Al	Sn ⁴⁺	-0,01	0,50	16
	Sn ²⁺	2,87	2,09	57
	SnAl ₂ O ₅	0,08	0,90	4
	RuSnO	1,68	1,64	23
Ru4Sn/Al-400	Sn ⁴⁺	0,00	0,50	8
	Sn ²⁺	2,82	2,04	65
	SnAl ₂ O ₅	0,15	0,80	5
	RuSnO	1,74	1,67	22
Ru4Sn/Al-600	Sn ⁴⁺	-0,04	0,50	14
	Sn ²⁺	3,03	1,99	70
	SnAl ₂ O ₅	0,15	0,69	4
	RuSnO	1,91	1,80	12
Sn/Al-600	Sn ⁴⁺	0,00	0,57	14
	Sn ²⁺	2,84	2,36	39
	SnAl ₂ O ₅	0,05	0,86	15
	Sn ²⁺ -adsorvido	3,10	1,66	32
Ru4SnAl	Sn ⁴⁺	-0,04	0,50	20
	Sn ²⁺	2,85	2,01	52
	SnAl ₂ O ₅	0,08	0,90	16
	RuSnO	1,60	1,74	12

* Amostras calcinadas a 400 ou 600 °C e reduzidas em fluxo de H₂ a 400 °C.

Todos os referidos catalisadores foram agrupados na Tabela 3.2 para facilitar a visualização das espécies de Sn detectadas em cada amostra e suas respectivas proporções relativas, possibilitando, assim, fazer um estudo comparativo da distribuição dos sítios de Sn conforme a natureza da variável investigada.

3.2.1 – Catalisadores Impregnados

3.2.1.1 – Catalisador Calcinado – Ru₄Sn/Al-600

O espectro de Mössbauer obtido para o catalisador Ru₄Sn/Al-600, somente calcinado, é mostrado na Figura 3.4.

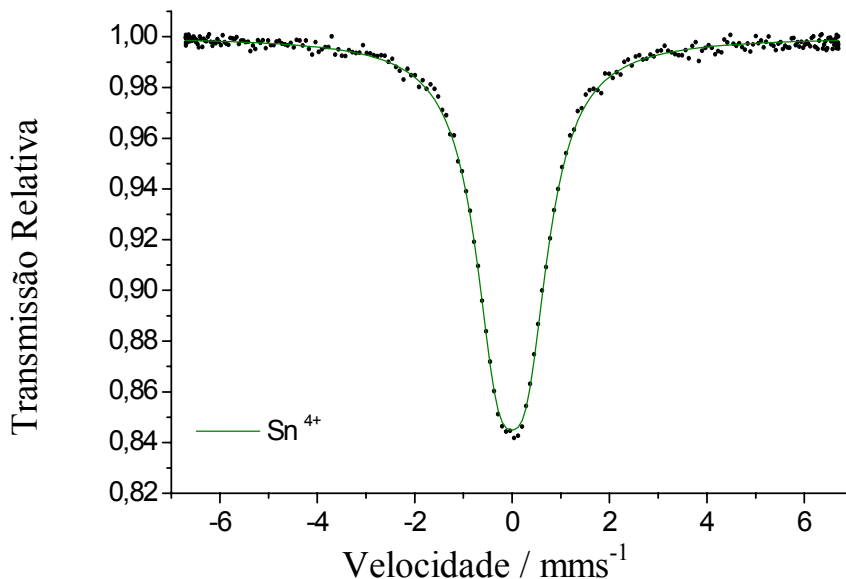


Figura 3.4 – Espectro Mössbauer da amostra RuSn/Al-600, calcinado a 600 °C.

(IS = 0,02 mms⁻¹, QS = 0,7 mms⁻¹, Área = 100 % de Sn⁴⁺).

De acordo com este gráfico, e com as medidas de desvio isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS), nota-se a presença de apenas um tipo de sítio, referente ao Sn oxidado na forma Sn⁴⁺. Esta observação é coerente visto que a calcinação de catalisadores suportados de Sn conduz à formação da fase SnO₂, LIESKE e VÖLTER (1984). É nítido, a partir destes resultados, que não houve a formação de compostos resultantes da interação entre Sn e Ru ou entre Sn e alumina, indicando que a etapa de calcinação nestes catalisadores conduziu, basicamente, à formação do óxido SnO₂.

3.2.2.2 – Catalisadores Calcinados e Reduzidos a 400 °C

Os espectros de Mössbauer dos catalisadores calcinados e reduzidos a 400 °C são dispostos nas Figuras 3.5 e a Tabela 3.2 contém os parâmetros medidos para os mesmos.

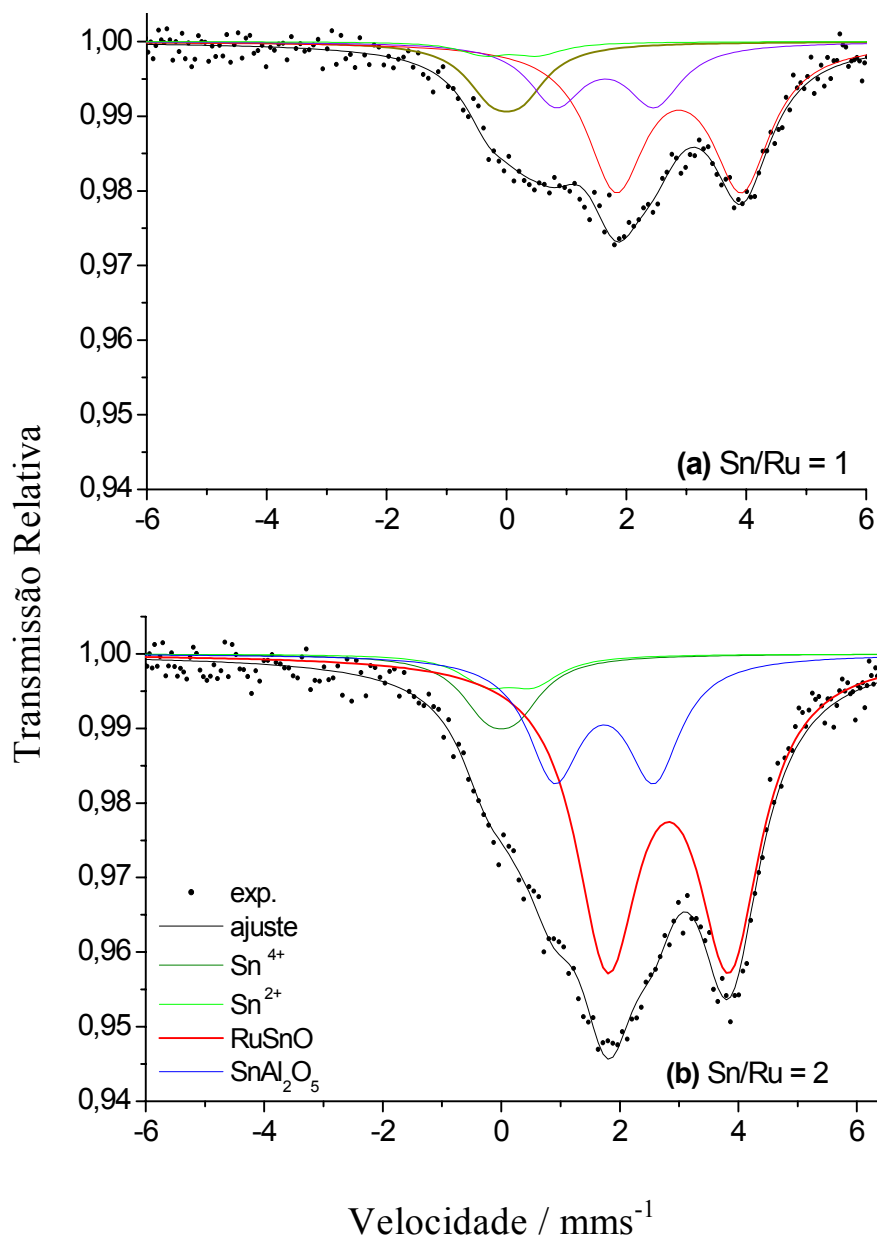


Figura 3.5 – Espectros de Mössbauer dos catalisadores RuSn/Al-400 (calcinados e reduzidos a 400 °C), com razões Sn/Ru igual a 1 e 2.

A análise destes espectros (Figura 3.5) mostra a existência de 4 sítios distintos de Sn, representados por 4 componentes no espectro presentes nestas amostras mesmo após a redução em fluxo de H₂. Dois destes sítios são atribuíveis a Sn⁴⁺ e Sn²⁺, cujas quantidades foram relativamente altas para ambas as amostras, caracterizando a difícil redutibilidade do Sn, concordando, portanto, com os perfis de RTP obtidos para estes sistemas.

O terceiro tipo de sítio de Sn encontrado não pôde ser identificado com precisão por espectroscopia Mössbauer. Entretanto, a análise dos parâmetros hiperfinos de desvio isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar, indica que se trata de um óxido misto entre Ru e Sn, com ligações intermetálicas entre Ru e Sn, estando o Sn ligado com o O. Há que se considerar, entretanto, que não foi possível determinar a estequiometria deste óxido somente com o uso de Mössbauer, sendo designado apenas por RuSnO.

De fato, STIEVANO *et al* (1999), estudaram o sistema Ru-Sn/C, reduzidos a 400 °C, por espectroscopia Mössbauer, obtendo resultados semelhantes. Os autores constataram que dentre os compostos de Sn havia um cujos parâmetros eram muito similares àqueles reportados para o óxido misto Ru₃Sn₁₅O₁₄. Neste óxido misto, cada átomo de Ru está fazendo ligações com 8 átomos de Sn octaedricamente, e estes últimos ligados ao oxigênio. Mesmo considerando as similaridades obtidas para os parâmetros hiperfinos de Mössbauer, o composto encontrado naquelas amostras não poderia ser atribuído a este óxido, considerando que sua síntese dá-se sob condições muito específicas, englobando a mistura de proporções adequadas de RuO₂, SnO₂ e Sn metálico, com temperatura da ordem de 900 °C, sendo improvável sua ocorrência nas amostras de Ru-Sn/C. Desta forma, os autores identificaram o composto apenas por RuSnO.

A quarta espécie de Sn identificada nestes catalisadores, em quantidades ínfimas, foi o composto denominado aluminato de Sn, SnAl₂O₅. A formação do aluminato de Sn é oriunda da alta afinidade que existe entre Sn e a alumina tendo sido também observado por outros autores (SALES *et al*, 2000).

Em suma, pelos resultados de espectroscopia Mössbauer destes sistemas catalíticos é evidente a ausência de Sn metálico formando ligas com o Ru. De fato, em concordância com os perfis de RTP, pode-se sugerir que a interação do Sn com a alumina inibe a total redução deste metal, estando, portanto, presente essencialmente sob a forma óxida.

Mais recentemente, CHOI e LEE (2000) obtiveram resultados muito similares por meio de XAFS de catalisadores de Sn/Al₂O₃, cujos resultados mostraram que uma parte do Sn se encontrava distribuída na superfície do sistema catalítico na forma de óxidos e a outra parte, a mais significativa, se encontrava sob forte interação com a alumina, ratificando, portanto, as conclusões anteriores.

3.2.2.3 – Catalisadores Calcinados 600 °C e Reduzidos a 400 °C

Os gráficos ilustrados na Figura 3.6 são os espectros de Mössbauer relativos às amostras calcinadas a 600 °C, Sn/Al-600 e RuSn/Al-600, e ativadas em fluxo de H₂ a 400 °C.

A análise da Figura 3.6.a juntamente com seus respectivos parâmetros (Tabela 3.2), referentes ao catalisador Sn/Al-600, mostra a existência de 4 componentes espectrais, indicando 4 sítios distintos de Sn. Dois destes sítios são atribuíveis a Sn⁴⁺ e Sn²⁺, cuja abundância foi relativamente alta.

Neste catalisador, houve também uma maior formação do composto aluminato de estanho (SnAl₂O₅) se comparada ao sistema Ru₄Sn/Al-600, o que é plausível, uma vez que, como já mencionado, estes compostos possuem alta afinidade. E, na ausência de Ru, uma maior parcela do Sn tende a interagir com a alumina.

Além dos compostos de Sn, já detectados anteriormente no catalisador Sn/Al-600, observa-se a formação de uma outra espécie de Sn, designada por Sn²⁺-adsorvido. Entretanto, para a identificação desta espécie foram feitas algumas considerações, isto porque os valores medidos dos parâmetros hiperfinos IS e QS, 3,10 e 1,66 mm/s, respectivamente, não são exatamente coincidentes com o do Sn²⁺. Por outro lado, os valores destes parâmetros são similares àqueles relatados para Sn²⁺ hidratado ou hidroxilado, como pode ser visto pela Tabela 3.1. Neste caso, ocorre um decréscimo do desvio isomérico (IS) com relação ao Sn²⁺ associado ao cloro na forma SnCl₂.2H₂O. Esta informação é um indicativo que houve uma diminuição da densidade eletrônica no núcleo do Sn. Concomitantemente, o valor do parâmetro desdobramento quadrupolar (QS) sofreu acréscimos em relação ao composto SnCl₂.2H₂O. A união destas duas informações infere a

ocorrência de ligações mais covalentes nas espécies adsorvidas do que no composto clorado de Sn.

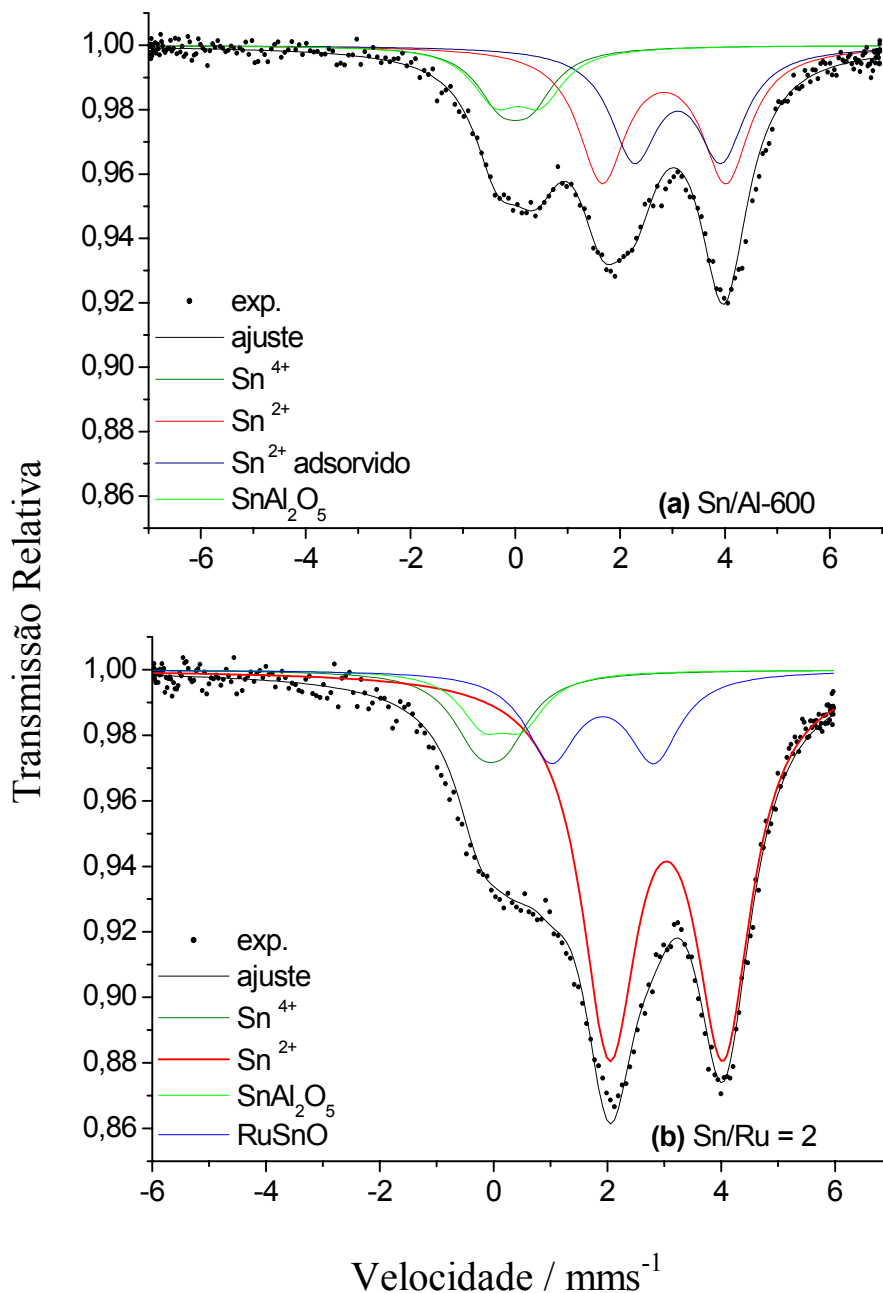


Figura 3.6 – Espectros de Mössbauer dos catalisadores de Sn/Al e Ru₄Sn/Al-600 (600 °C e reduzidos a 400 °C).

Logo, pode-se relacionar essa espécie a Sn^{2+} adsorvido na alumina, via grupos hidroxilas, pois é sabido que a superfície deste suporte é hidroxilada. Essa coordenação com os grupamentos OH superficiais atenderia às variações dos parâmetros hiperfinos observados.

O espectro da Figura 3.6.b é relativo ao catalisador bimetálico calcinado a 600 °C, Ru₄Sn/Al-600. Notadamente, as espécies de Sn presentes nesta amostra são praticamente as mesmas observadas para Ru₄Sn/Al-400, embora apresentem áreas relativas distintas. Neste caso, o que se constata é uma maior quantidade de óxidos de Sn do que no catalisador bimetálico calcinado em menor temperatura, e também uma menor proporção do óxido misto de Ru e Sn, RuSnO. Estas duas observações mostram um menor grau de interação entre Ru e Sn nesta amostra, confirmando assim, a análise da curva de RTP da Figura 3.2.c.

3.2.2 – Catalisador Sol-Gel

O espectro de Mössbauer referente ao catalisador sol-gel Ru₄SnAl é apresentado na Figura 3.7, cujas medidas de seus parâmetros hiperfinos, IS e QS, são listadas na Tabela 3.2.

De acordo com o espectro do catalisador Ru₄SnAl, à semelhança das amostras bimetálicas analisadas anteriormente, houve uma proporção abundante de Sn^4 ou Sn^{2+} . Contudo, pode-se afirmar, antecipadamente, que tais espécies não estão dispersas na superfície do suporte, e sim envolvidas pela massa global do catalisador, pois o método sol-gel resulta em catalisadores com características de mássicos.

A observação anterior também explica a maior quantidade de SnAl₂O₅ verificada neste catalisador, pois pela metodologia sol-gel o Sn nesta amostra tende a interagir mais com a alumina do que com o Ru, ao contrário do que ocorreu nas amostras impregnadas.

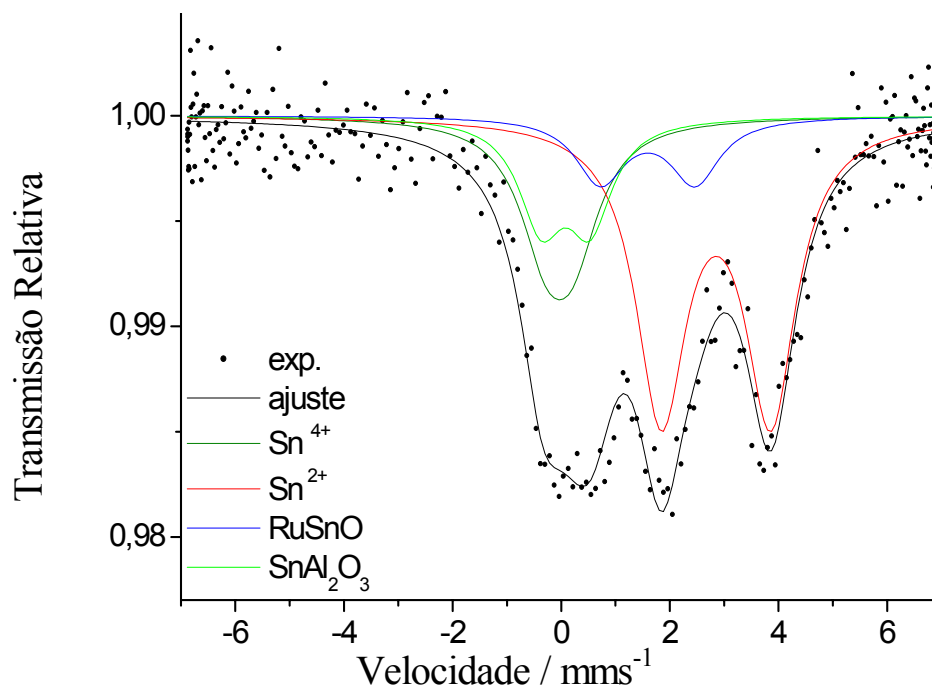


Figura 3.7 – Espectro de Mössbauer do catalisador sol-gel Ru₄SnAl, razão Sn/Ru igual a 2, calcinados a 450 °C e reduzidos a 400 °C.

A informação anterior vem ao encontro daquelas obtidas a partir do estudo do RTP, segundo o qual é nítido o baixo grau de interação entre Ru e Sn no catalisador Ru₄SnAl, mostrando uma tendência similar àquela exibida pelo catalisador Ru₄Sn/Al-600.

3.3 – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Neste tópico é apresentada a caracterização superficial dos sistemas Ru₄Sn/Al-400, Ru₄Sn/Al-600 e Ru₄SnAl, somente calcinados, por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

As Tabelas 3.3 e 3.4 contém os valores de energia de ligação de alguns compostos utilizados como referência e os medidos experimentalmente, respectivamente.

Tabela 3.3 – Energia de ligação dos elementos de Ru e Sn.

Elemento	Composto	Energia de Ligação / eV
Ru3p _{3/2}	RuO ₂	465,5
Sn3d _{5/2}	SnO	486,7
Sn3d _{5/2}	SnO ₂	486,5
Al2s	Al ₂ O ₃	119,5

*Fonte: www.lasurface.com e Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer (1992).

As medidas com relação ao Ru foram realizadas considerando o elemento Ru3p_{3/2} uma vez que a energia do Ru3d_{5/2} (280,7 eV) se sobrepõe à do C1s, cujo sinal é possivelmente decorrente da presença de resíduos orgânicos no catalisador. Para o Sn o elemento considerado foi o Sn3d_{5/2}.

Tabela 3.4 – Razão Sn/Ru determinada experimentalmente para os catalisadores Ru4Sn/Al- 400, Ru4Sn/Al-600 e RuSnAl.

Catalisador	Energia de ligação/ eV		Sn/Ru
	Ru3p_{3/2}	Sn3d_{5/2}	
Ru4Sn/Al-400	464,2	487,9	7,0
Ru4Sn/Al-600	463,3	488,0	4,0
Ru4SnAl	462,2	487,0	1,0

Os valores de energia de ligação medidos para o Ru, nos diferentes sistemas catalíticos, indicam a presença de RuO₂, o que é plausível visto que esta é a forma prevista para o Ru após calcinação, como mencionado anteriormente. A análise qualitativa destes valores (Tabela 3.4) mostra que os valores de energia de ligação medidos com relação ao Ru3p sofre alterações em relação aos de referência (Tabela 3.3). Tal desvio denota que os

átomos de Ru foram modificados eletronicamente pela presença de outros átomos, no caso o Sn e o suporte.

É observado ainda que a energia de ligação decresce na ordem Ru₄Sn/Al-400 > Ru₄Sn/Al-600 > Ru₄SnAl,1 relativa ao valor de referência, indicando modificações eletrônicas ocasionadas pelo aumento da temperatura de calcinação destes catalisadores e também provenientes da metodologia de preparação adotada, em concordância com resultados de RTP e Mössbauer.

Com relação aos valores de energia de ligação para o Sn, verifica-se que os catalisadores impregnados apresentaram deslocamentos de energia de ligação para valores maiores (Tabela 3.4) com relação ao de referência. Como anteriormente, tal observação mostra que os átomos de Sn passaram por modificações eletrônicas, devido à perturbações oriundas da presença de outros átomos, como o Ru e a alumina. Por sua vez os átomos de Sn no catalisador Ru₄SnAl mostraram valores de energia de ligações coincidentes com o de referência. De qualquer modo, como os valores de energia de ligação tabelados para as espécies Sn⁴⁺ e Sn²⁺ são muito próximos não é possível quantificar tais espécies separadamente. Todavia, como os sistemas analisados foram somente calcinados pode-se admitir que os valores de energia medidos são referentes ao Sn⁴⁺, a qual é a forma mais estável do Sn, e também, a prevista após tratamento de calcinação (LIESKE e VÖLTER, 1984).

Conforme a Tabela 3.4, é nitido que a composição superficial dos catalisadores varia de um sistema catalítico para outro. Em contrapartida, a espectroscopia Mössbauer, detectou quantidades de óxidos de Sn muito próximas para os diferentes sistemas estudados. Contudo, é conveniente lembrar que a espectroscopia Mössbauer detecta a abundância de óxidos presentes na massa global do catalisador ao passo que a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X determina a quantidade dos referidos óxidos localizados somente superficialmente.

Deste modo, os resultados de XPS indicam que o catalisador Ru₄Sn/Al-400 apresenta uma composição superficial contendo quase o dobro de óxidos de Sn se comparada à do respectivo sistema calcinado a 600 °C. Para interpretar esta diferença de composição na superfície do catalisador pode-se admitir que o tratamento de calcinação em

maior temperatura teria provocado uma maior mobilidade dos óxidos de Sn, e que parte destes óxidos teria migrado para a estrutura do suporte. Tal proposição mostra que a principal diferença com relação aos óxidos de Sn nos sistemas catalíticos considerados seria o de localização, uma vez que ambas as amostras, de acordo com a espectroscopia Mössbauer, exibiram entre si quantidades totais muito próximas de Sn^{4+} e Sn^{2+} . De fato, esta conclusão é concordante com resultados abordando o sistema PdSn/ Al_2O_3 , segundo a qual a calcinação em alta temperatura (800 °C) teria promovido a inclusão da fase SnO_2 na alumina como mostrado por FRAGA *et al* (2003) por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

Referindo-se ao sistema sol-gel Ru4SnAl, verifica-se que, dentre os catalisadores estudados este é o que possui a superfície mais escassa em óxidos de Sn, embora apresente quantidade global de óxidos de Sn, muito próximas dos catalisadores Ru4Sn/Al. Novamente, tal comportamento é atribuído à localização das espécies iônicas de Sn, as quais, neste caso, estariam englobadas pela massa do catalisador, ou seja, os óxidos de Sn estariam presos à matriz da amostra como um resultado da metodologia de preparação sol-gel.

3.4 - Conclusões Parciais

Os resultados de redução à temperatura programada (RTP), espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X dos catalisadores Ru e Sn, suportados em alumina, mostram que:

- O aumento da temperatura de 400 para 600 °C resultou em um menor grau de interação entre Ru e Sn;
- A metodologia sol-gel conferiu ao catalisador Ru₄SnAl características muito similares à do catalisador Ru₄Sn/Al-600, denotando um menor contato entre Ru e Sn, decorrente da metodologia de preparação adotada;
- Para todos os 3 sistemas catalíticos considerados verificou-se a inexistência de Sn metálico e ligas entre Ru e Sn, indicando que o Sn tende a se estabilizar por meio de interações com a alumina, em detrimento de sua completa redução;
- Os catalisadores são caracterizados essencialmente pela presença de espécies iônicas de Sn:
- A localização das espécies de Sn é influenciada pela temperatura de calcinação e pela metodologia de preparação empregada.

Capítulo 04

CAPÍTULO 04

4 - Desempenho Catalítico - Sistemas suportados em Alumina

Neste capítulo são discutidos os resultados da hidrogenação do adipato de dimetila (ADM) em presença dos catalisadores de Ru e Sn suportados em alumina, avaliando seus desempenhos sobre a atividade da reação e a seletividade ao produto de interesse, o 1,6-hexanodiol. Os parâmetros examinados foram:

- efeito da razão Sn/Ru nos catalisadores co-impregnados;
- efeito da temperatura de calcinação, somente nos catalisadores co-impregnados;
- metodologia de preparação impregnação ou sol-gel, na razão Sn/Ru igual a 2;

A discussão dos resultados obtidos foi feita procurando correlacioná-la com as técnicas de caracterização de redução à temperatura programada (RTP), espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), discutidas no capítulo antecedente.

4.1 – Hidrogenação do Adipato de Dimetila – Catalisadores Impregnados

Na Tabela 4.1 são sumarizados os resultados de conversão e seletividade obtidos nos ensaios catalíticos, realizados em presença dos catalisadores impregnados de Ru e Sn suportados em alumina, os quais serão discutidos detalhadamente no decorrer desta seção, conforme a natureza da variável estudada.

A atividade global exibida por cada sistema catalítico foi investigada em termos do consumo de adipato de dimetila em função do tempo de reação. Desse modo, a Figura 4.1 exibe a concentração do adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores monometálicos Ru/Al e Sn/Al, considerando um período reacional de 10 horas.

Tabela 4.1 – Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila sobre os catalisadores impregnados, suportados em alumina.

Catalisador	Conv. [*] (%)	Seletividade (%)						
		Oxe	Hxol	Ona	Diol	CM	EMM	Outros
Ru/Al	76 (10)	-	-	-	-	-	68	32
Sn/Al	16 (10)	-	-	26	-	31	-	43
Ru2Sn/Al	55 (10)	3	1	7	3	15	4	67
	75 (15)	3	1	5	4	15	2	70
Ru4Sn/Al-400	72 (10)	3	1	5	6	9	4	72
	90 (15)	7	1	5	22	21	1	43
	98 (20)	14	3	5	49	21	-	8
Ru4Sn/Al-600	67 (10)	-	-	5	-	14	2	79
	83 (15)	-	-	5	-	18	-	77

Oxe = oxepano; **Hxol** = 1-hexanol; **Ona** = ϵ -caprolactona; **diol** = 1,6-hexanodiol; **CM** = caproato de metila; **EMM** = éster monometílico do ácido adípico.

* Os números entre parênteses referem-se ao tempo de reação, em horas.

O catalisador Sn/Al foi testado apenas para fins comparativos, visto que o Sn é considerado praticamente inativo em hidrogenação. Tal observação pode ser constatada mediante a curva de consumo de adipato de dimetila para este sistema (Figura 4.1), levando a uma conversão de apenas 16% do substrato ao final de 10 horas de ensaio (Tabela 4.1), indicando que a reação ocorre muito timidamente sobre esse sistema.

Todavia, um comportamento bastante distinto é exibido pelo catalisador de Ru/Al, cuja conversão do substrato alcançou 76 % ao fim de 10 horas de reação, o que é coerente considerando que o Ru é um metal ativo em hidrogenação. Esta alta atividade global mostrada pelo sistema Ru/Al levou, basicamente, à formação do éster monometílico do ácido adípico (EMM), procedente da hidrogenólise da ligação O-CH₃ do éster, alcançando 68% de seletividade (Figura 4.2 e Tabela 4.1).

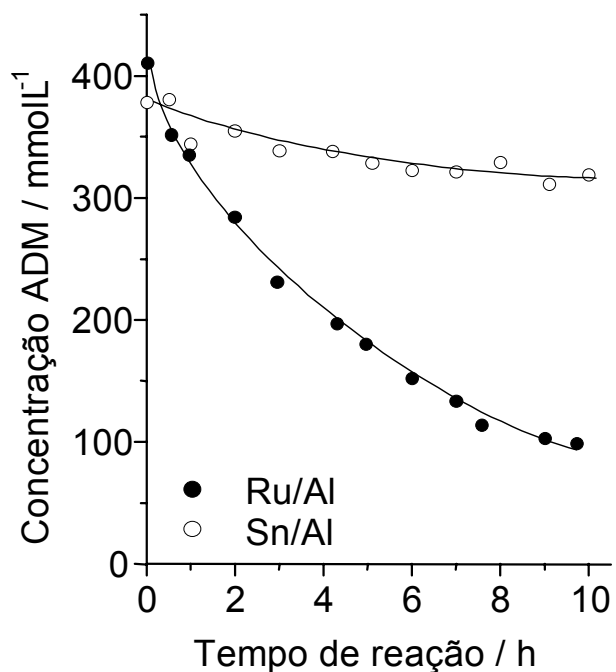


Figura 4.1 – Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores Ru/Al e Sn/Al.

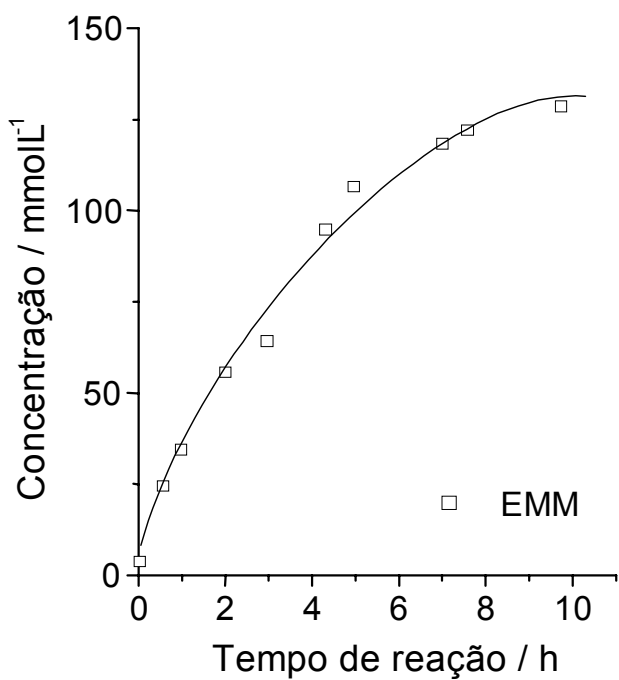


Figura 4.2 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru/Al.

O caminho de formação do éster monometílico do ácido adípico é mostrado na Figura 4.3, sendo que após a hidrogenólise da ligação O-CH₃ do éster a função restante é hidrogenada, resultando num grupo ácido. Os demais produtos formados foram agrupados como **outros** e são referentes a compostos decorrentes da excessiva hidrogenação da molécula reagente.

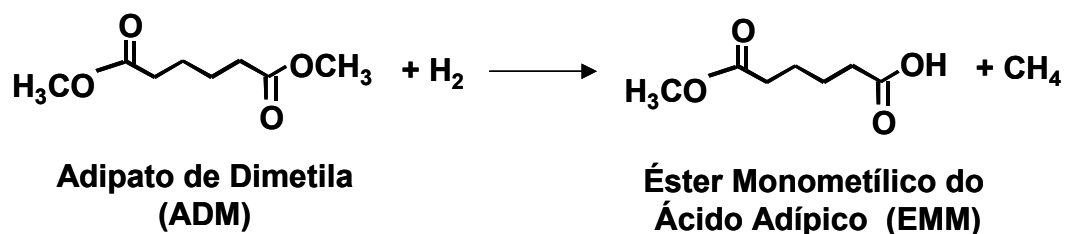


Figura 4.3 – Representação esquemática da formação do éster monometílico do ácido adípico a partir da hidrogenólise do adipato de dimetila.

Por outro lado, o quadro de produtos obtido em presença da amostra Sn/Al foi totalmente diferente, como mostrado pela Figura 4.4.

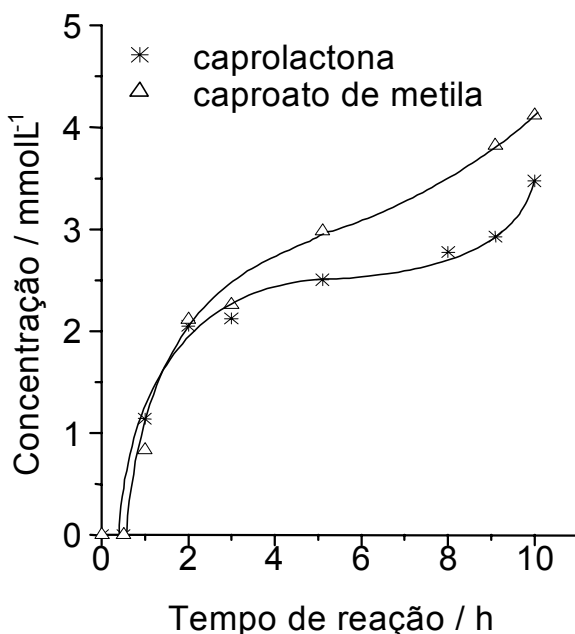


Figura 4.4 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Sn/Al.

Neste caso, ocorreu a formação do caproato de metila e da ϵ -caprolactona, com seletividades de 31 % e 26 %, respectivamente. Os demais produtos detectados foram aqueles inseridos na categoria **outros**.

O uso do sistema Sn/Al mostrou promover a hidrogenólise total de um dos grupamentos $-\text{OOCH}_3$ da molécula de adipato de dimetila, resultando na formação do mono éster caproato de metila, como representado pela Figura 4.5.

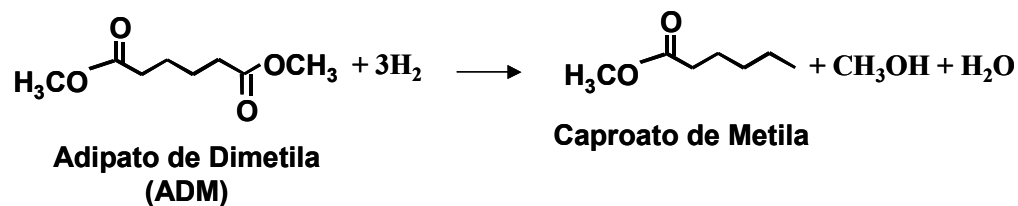


Figura 4.5 – Representação esquemática da formação do caproato de metila a partir da hidrogenólise do adipato de dimetila.

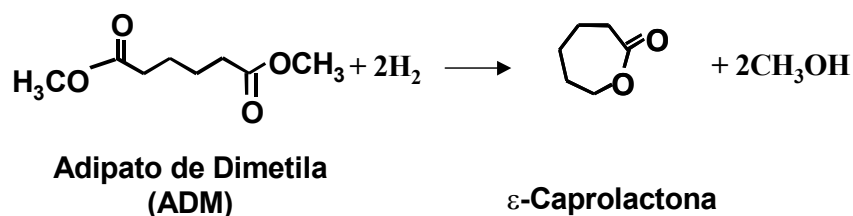
Desse modo, como é nitidamente observado, a formação do caproato de metila é decorrente de um processo de hidrogenação. Em contrapartida, o Sn é considerado inativo com respeito à dissociação da molécula de H_2 . Sob este aspecto, é relevante citar que os pesquisadores NISHIYAMA *et al* (1997) relataram um estudo da hidrogenação do aldeído cinâmico usando o catalisador Sn/ SiO_2 , cujos resultados foram muito satisfatórios, tanto em termos de atividade como de seletividade. Por outro lado, não foi esclarecida a origem do hidrogênio atômico para a reação, tendo sido alegado apenas, que os átomos de hidrogênio, participantes da redução do grupo $-\text{HC}=\text{O}$, não vinham necessariamente das moléculas de hidrogênio em fase gasosa.

De qualquer modo, no que se refere à formação do caproato de metila em presença do sistema Sn/Al, é sugerido que o hidrogênio atômico utilizado na hidrogenação tenha sido dissociado na superfície do Sn porém sua atividade tenha sido muito baixa, como realmente constatado pela curva de consumo de adipato de dimetila mostrada na Figura 4.1.

No que se refere à procedência da ϵ -caprolactona, um éster cíclico, esta pode ser obtida por dois caminhos distintos, um seria pela reação de hidrogenação do adipato de dimetila (Figura 4.6a). A segunda rota seria a da esterificação intramolecular da molécula de adipato de dimetila, favorecida em meio ácido, como mostrado na Figura 4.6b.

Alguns estudos associam a formação de derivados cíclicos a sítios, do tipo ácido de Lewis, presentes em suportes como a alumina, por exemplo. Todavia, AUROX *et al* (2000) afirmaram que a introdução de uma pequena quantidade de Sn em catalisadores suportados em alumina é suficiente para decrescer a quantidade destes sítios ácidos. Com efeito, resultados de hidrogenação do citral, um aldeído α,β -insaturado, indicam que a quantidade de derivados cíclicos em presença de catalisadores Ru/Al₂O₃ foi superior à obtida com o sistema RuSn/Al₂O₃ (razão Sn/Ru = 2), concordando, portanto, com a redução da acidez da alumina pela inserção de Sn como observado por SILVA *et al* (2003).

(a) Hidrogenação do adipato de dimetila



(b) Transesterificação intramolecular favorecida em meio ácido

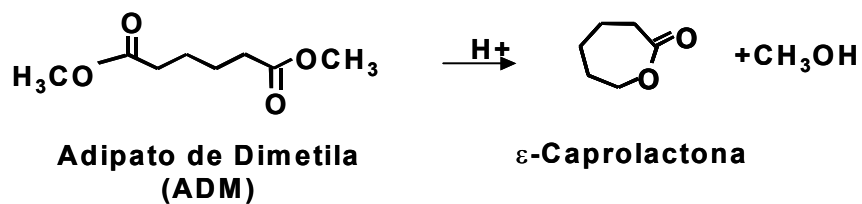


Figura 4.6 – Rotas de formação da ϵ -caprolactona.

Considerando tais observações, a formação da ϵ -caprolactona, neste caso, poderia ter contribuições provenientes do suporte, pela presença de sítios ácidos de Lewis apesar do esperado decréscimo na acidez.

4.1.1 – Efeito da Razão Sn/Ru

Na Figura 4.7 é exibida a curva de evolução da concentração de adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores RuSn/Al.

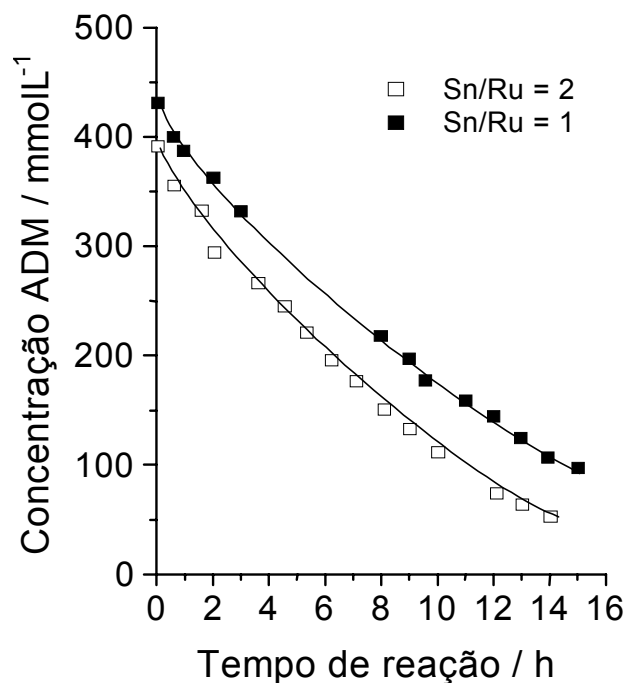


Figura 4.7 – Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores RuSn/Al, com razões Sn/Ru igual a 1 e 2.

A partir das curvas de consumo do adipato de dimetila (ADM), é notório que a conversão do substrato segue a mesma tendência para ambos os sistemas catalíticos considerados. Todavia, é evidente que a atividade global da reação é diferentemente afetada pela razão Sn/Ru, sendo que o catalisador com razão Sn/Ru igual a 2 aparece como o mais ativo, atingindo uma conversão de 90 % ao final de 15 horas de reação, ao passo que um decréscimo na atividade é observado para o sistema com Sn/Ru igual a 1. A redução na atividade é geralmente observada pela introdução de aditivos a sistemas monometálicos, sendo explicada em termos de um recobrimento dos sítios ativos de Ru⁰ pela presença de óxidos de Sn, o que inibiria a dissociação do H₂ molecular afetando, conseqüentemente, a atividade da reação (GALLEZOT e RICHARD (1998)).

O aumento de atividade mostrado pela razão Sn/Ru igual a 2 sugere que, neste catalisador, há a criação de sítios específicos entre Ru e Sn, os quais estariam sob forte interação, e seriam ativos na hidrogenação do éster.

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam as concentrações dos produtos procedentes da reação de hidrogenação estudada mediante o uso dos catalisadores de Ru₂Sn/Al e Ru₄Sn/Al-400, respectivamente.

A análise das Figuras 4.8a e 4.9a permite verificar que, já nos instantes iniciais da reação, houve a formação do éster monometílico do ácido adípico (EMM), resultante da hidrogenólise do grupo O-CH₃ do éster. Contudo, ao contrário do observado com o uso do catalisador Ru/Al, para o qual a concentração do éster monometílico do ácido adípico aumenta continuamente, para os catalisadores RuSn/Al a concentração de EMM cai drasticamente em todo intervalo de reação. Esse comportamento indica que o catalisador foi modificado pela introdução de Sn, independentemente da razão Sn/Ru utilizada. A queda na concentração do EMM indica que o mesmo está sendo formado e hidrogenado, o que é coerente uma vez que sua molécula apresenta as funções éster e ácido localizadas terminalmente na cadeia carbônica.

Conforme as Figuras 4.8a e 4.9a verifica-se a formação do éter cíclico oxepano, em concentrações muito pequenas (Tabela 4.1), para ambas as razões Sn/Ru. O oxepano pode ser obtido pela hidrogenação da lactona ou, eventualmente, pela desidratação do diol, como ilustrado na Figura 4.10. Desse modo, considerando este aspecto, a análise da concentração da ϵ -caprolactona em função do tempo (Figura 4.8b), referente ao catalisador com razão Sn/Ru igual a 1, mostra que sua quantidade aumenta até um certo período, e a partir de então, está se mantendo praticamente constante até o final da reação. Por sua vez, no caso do catalisador com razão Sn/Ru igual a 2, nota-se pela Figura 4.9b que a concentração da lactona aumenta até um certo período e, então, começa a decrescer ligeiramente em torno de 12 horas de reação, podendo, neste caso, estar sendo transformada em oxepano.

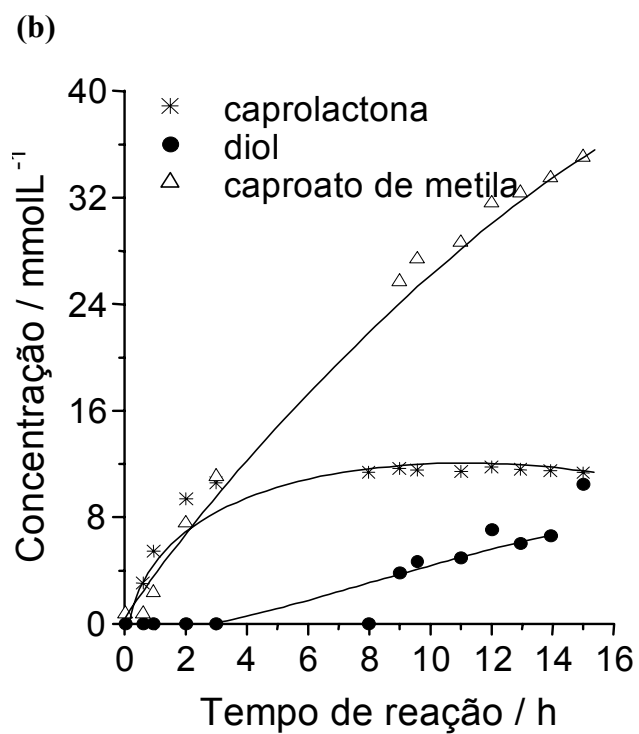
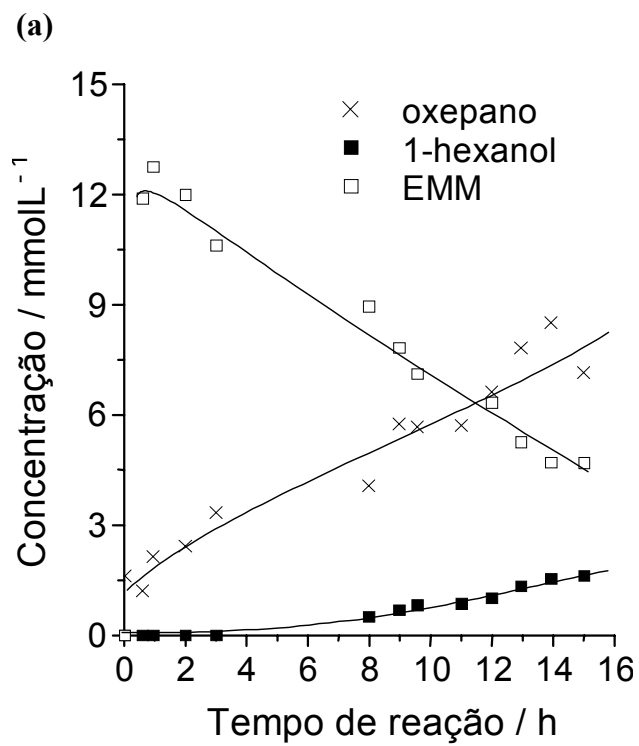


Figura 4.8 - Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru₂Sn/Al.

(a)

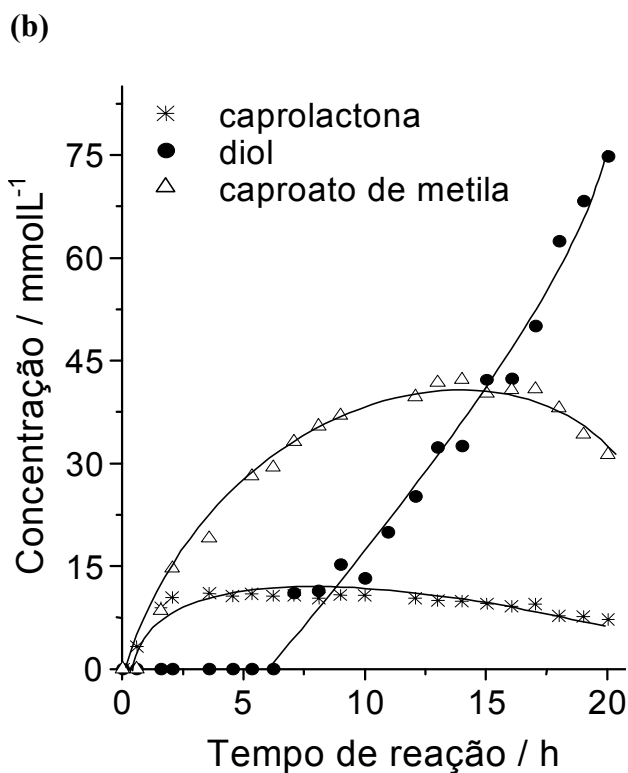
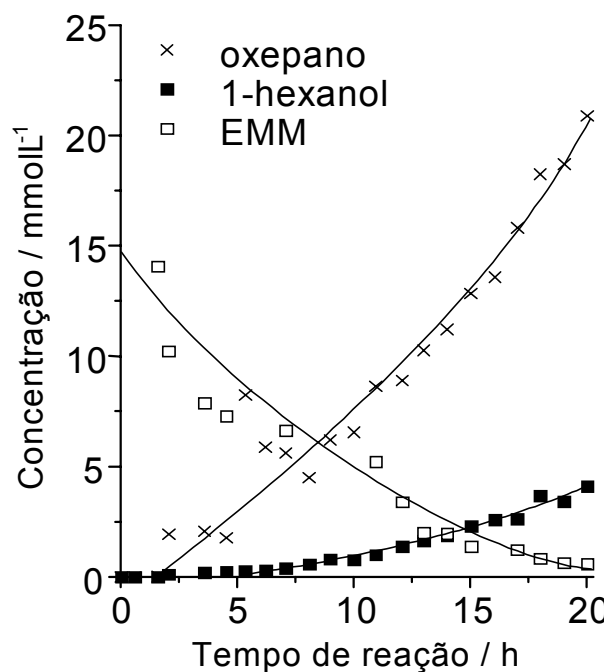
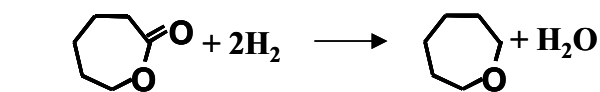


Figura 4.9 - Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru₄Sn/Al.

(a)
ε-caprolactona



ε-Caprolactona

oxepano

Hidrogenação da

(b) Desidratação do 1,6-hexanodiol

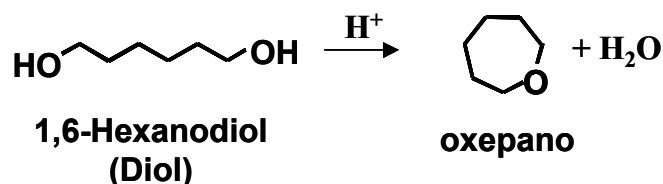
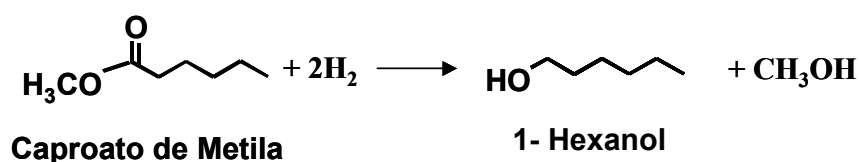


Figura 4.10 – Rotas de formação do oxepano.

Como mostrado pela Figura 4.8a e 4.9a, foi observado também o aparecimento do 1-hexanol, em quantidades muito pequenas, para qualquer uma das razões Sn/Ru estudadas. O 1-hexanol é um produto que pode vir da hidrogenação do caproato de metila ou do 1,6-hexanodiol, como ilustrado pela Figura 4.11. Todavia, a curva de concentração do caproato de metila, na razão Sn/Ru igual a 1, não indica que este esteja sendo convertido ao álcool, visto que esta aumenta continuamente com o tempo. Entretanto, a concentração deste produto é bastante superior à do 1-hexanol. Desta forma, o referido produto pode estar sendo formado a partir do caproato de metila, e como a conversão seria muito pequena, tal comportamento não seria evidente pela respectiva curva de concentração. Por outro lado, para o catalisador com razão Sn/Ru igual a 2 verifica-se que a formação do 1-hexanol coincide exatamente com a queda na concentração do caproato de metila a qual se estende por todo intervalo. Neste caso, tal evidência pode ser um indício de que o 1-hexanol esteja sendo formado a partir da hidrogenação do caproato de metila.

No que diz respeito à hidrogenação do 1,6-hexanodiol não há evidências de que o mesmo esteja sendo transformado em diol. Contudo, como no caso anterior, a concentração do diol é muito superior à do 1-hexanol, não podendo, portanto, ser excluída tal possibilidade.

(a) Hidrogenação do caproato de metila



forma SnO_x . As referidas formas óxidas de Sn são consideradas as responsáveis pela ativação da ligação $\text{C}=\text{O}$, o que é explicado detalhadamente mais adiante. Desse modo, o tempo de indução observado foi sugerido estar relacionado a uma modificação do estado de oxidação do Sn (SILVA *et al* (2003), SORDELLI *et al* (1999), MARINELLI e PONEC (1995), MARGITFALVI *et al* (1998) e MARGITFALVI *et al* (2000)).

Adicionalmente, no caso dos catalisadores RuSn/Al, pode-se pensar também em termos de uma disponibilidade de sítios na superfície catalítica para a produção do diol. Ou seja, considerando o fato do Sn possuir alta afinidade com a alumina, a superfície catalítica poderia ter uma menor quantidade de óxidos superficiais de Sn conseqüência de sua interação com o suporte.

Com relação aos aspectos cinéticos e mecanísticos, o tempo de indução observado para a produção de diol poderia estar relacionado às características da reação, ou seja, num primeiro estágio seria favorecida à formação de outros produtos como, por exemplo, o éster monometílico do ácido adípico, o qual posteriormente passaria a ser hidrogenado a 1,6-hexanodiol. Em outras palavras, um grupo éster seria preferencialmente hidrogenado em detrimento da formação do diol, a qual ocorreria somente após a total hidrogenação dos grupamentos ésteres da molécula reagente.

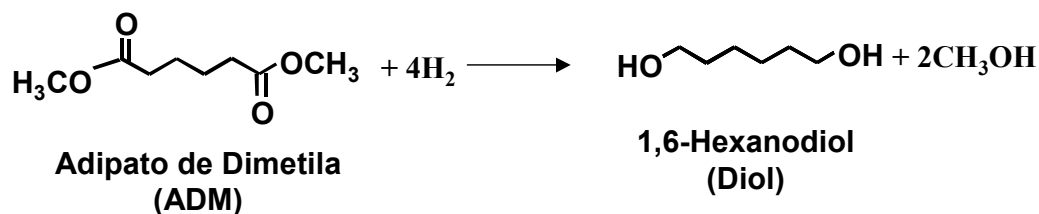
Com efeito, verifica-se que o éster monometílico do ácido adípico é produzido já nos instantes iniciais da reação, sendo posteriormente consumido para a formação de outros produtos. Além disso, o 1,6-hexanodiol poderia ter sido formado no início da reação e imediatamente transformado em oxepano, como já se disse.

É bom salientar que o 1,6-hexanodiol pode vir da hidrogenação direta do éster ou a partir da ϵ -caprolactona como ilustrado pela Figura 4.12. Entretanto, pelas curvas expostas é improvável que a rota de formação do diol seja a ϵ -caprolactona, pois a quantidade do álcool é muito superior à da lactona.

Comparando-se os resultados dos catalisadores com razão Sn/Ru igual a 1 e 2, é permitido afirmar que a maior razão foi mais efetiva em termos de seletividade. Adicionalmente, verifica-se que a formação do diol está intrinsecamente relacionada à presença de Sn em associação com o Ru^0 visto que nos catalisadores monometálicos Ru/Al e Sn/Al não foi detectada sua presença no meio reacional. Entretanto, o papel principal na

ativação do grupo C=O para posterior hidrogenação ao diol é atribuível a óxidos de Sn, como veremos a seguir.

(a) Hidrogenação do adipato de dimetila



(b) Hidrogenação da ϵ -caprolactona.

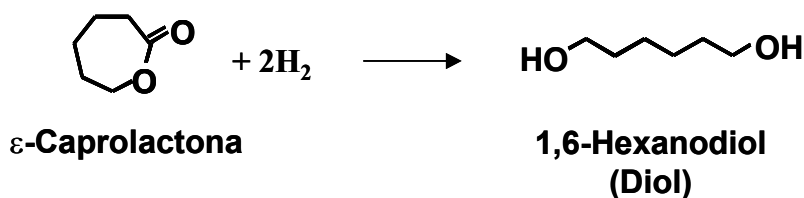


Figura 4.12 – Rotas de formação do 1,6-hexanodiol.

É correntemente admitido que o efeito benéfico do Sn sobre a seletividade a álcoois de reações de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados, ácidos carboxílicos insaturados e seus respectivos ésteres, deve-se à afinidade existente entre as espécies oxidadas de Sn e o oxigênio da carbonila, tornando o grupo susceptível ao ataque do hidrogênio, mesmo em presença, numa mesma molécula, de outros grupos mais reativos, como as olefinas, GALLEZOT e RICHARD (1998), POUILLOUX *et al* (1998), OLIVEIRA *et al* (2001), TOBA *et al* (1999), MENDES *et al* (2001) e SILVA *et al* (2003). A Figura 4.13 ilustra este mecanismo de interação entre o Sn e as moléculas contendo o grupo carbonílico. Nestes casos, as espécies do tipo SnO_x , por estarem na forma de sítios ácidos de Lewis tendem a interagir fortemente com a carbonila, por meio dos pares de elétrons do O, tornando o grupo altamente polarizado. Esta polarização favorece a adição de hidrogênio atômico, adsorvidos dissociativamente nos sítios do metal ativo, à ligação C=O, promovendo sua hidrogenação seletiva.

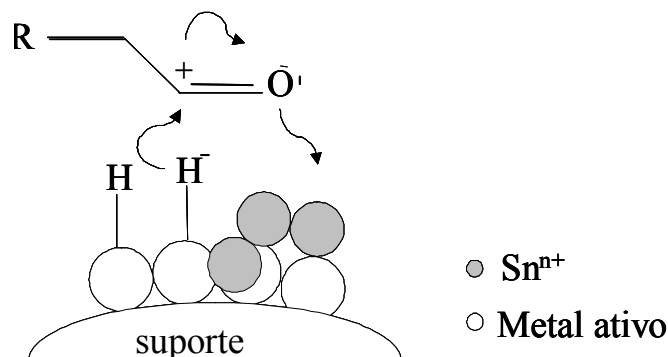


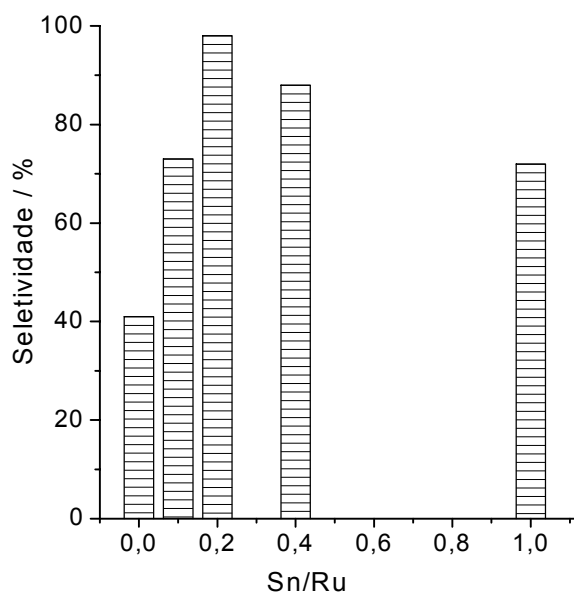
Figura 4.13 – Mecanismo para a interação entre Sn e a função C=O de moléculas carbonílicas.

No que se refere à razão Sn/metal ativo ótima, em termos de seletividade a álcoois a partir da hidrogenação de derivados carbonílicos, há significativas alterações relacionadas à estrutura da molécula reagente, como demonstrado pela Figura 4.14. Por exemplo, para aldeídos α,β -insaturados tal razão é relativamente baixa, em torno de 0,2, SILVA *et al* (2003). Quando o substrato é um ácido carboxílico insaturado ou seu éster, a razão é 2 e 4, respectivamente, KOMAYA *et al* (1994) e VANNICE (1992). Para ácidos dicarboxílicos, mais precisamente o ácido adípico, a razão considerada ótima por TOBA *et al* (1999) foi a igual a 1. Nossos resultados, por sua vez, mostram que quando o substrato é o éster adipato de dimetila, derivado do ácido adípico, há um deslocamento desta razão para 2.

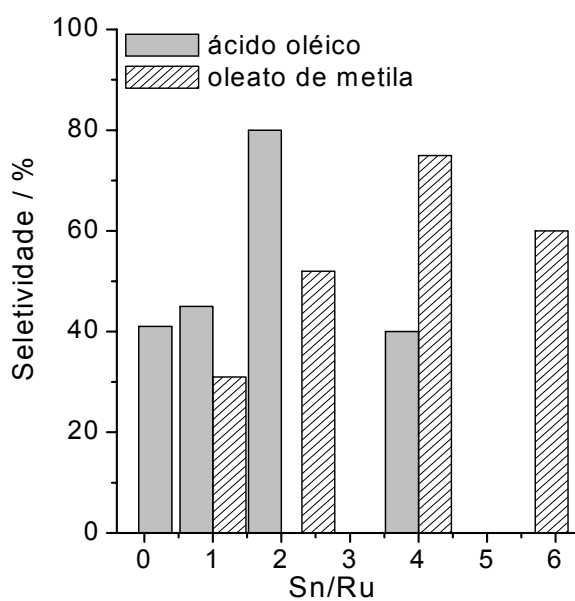
É interessante notar que indo do ácido carboxílico insaturado ou do ácido dicarboxílico para os seus respectivos ésteres, a razão Sn/Ru ideal para a produção do álcool é dobrada, mostrando um forte efeito do grupo funcional ácido ou éster, independentemente se a molécula é insaturada ou não.

A diferença envolvendo a estrutura do substrato também é evidente sobre a atividade da reação. Por exemplo, o sistema catalítico com razão Sn/Ru igual a 2, mostrou-se altamente ativo na hidrogenação do ácido oléico e adipato de dimetila e totalmente inativo para o citral, MENDES *et al* (2001) e SILVA *et al* (2003).

(a)



(b)



(c)

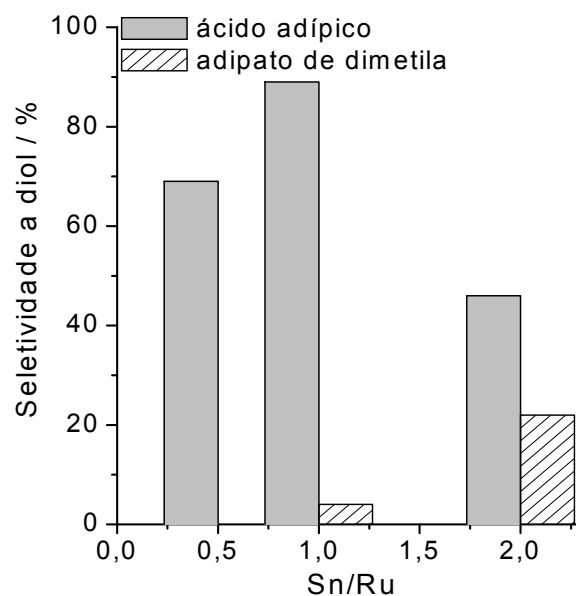


Figura 4.14 – Efeito da razão Sn/Ru sobre a seletividade a álcoois insaturados a partir da hidrogenação do (a) citral (b) ácido oléico e oleato de metila; e a 1,6-hexanodiol a partir do (c) ácido adípico e adipato de dimetila.

O comportamento descrito relativo à variação da razão Sn/Ru conforme o substrato sobre a atividade e seletividade da reação denota que os sítios ativos de SnRu para a

hidrogenação seletiva do grupamento carbonílico de derivados carboxílicos é diferente daqueles SnRu para a hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados.

Fazendo um paralelo com os resultados obtidos para hidrogenação do adipato de dimetila tanto em presença dos catalisadores monometálicos como bimetálicos, é possível sugerir um mecanismo para o entendimento da produção de diol.

Nitidamente, a partir do exposto, a produção do 1,6-hexanodiol se dá pela associação dos dois metais, Ru e Sn. É sabido que a produção de álcoois a partir da hidrogenação catalítica de derivados carboxílicos é beneficiada pela presença de óxidos de Sn existentes na superfície do catalisador. De fato, os catalisadores Ru₂Sn/Al e Ru₄Sn/Al-400 apresentaram quantidades significantes destas espécies, como mostrado por espectroscopia Mössbauer. Segundo a metodologia de impregnação é esperado que Ru e Sn estejam depositadas na superfície do catalisador interagindo ou isoladamente.

Deste modo, durante a hidrogenação do adipato de dimetila, os sítios de Ru⁰ seriam os responsáveis pela hidrogenólise da ligação O-CH₃ e, obviamente, os responsáveis pelo suprimento de hidrogênio atômico.

Paralelamente, as espécies Sn⁴⁺ e/ou Sn²⁺ ativariam o oxigênio da C=O, para posterior hidrogenação. Contudo, a proporção de óxidos de Sn na superfície do catalisador deve ser suficientemente alta e possuir uma localização adequada com relação aos sítios de Ru⁰, para haver a hidrogenólise do éster, ativação e hidrogenação dos grupos C=O, localizados terminalmente, a 1,6- hexanodiol. A descrição dos catalisadores conseguida pelas técnicas de caracterização é coerente com os requisitos apresentados aqui.

Finalmente, a partir das exposições feitas, é permitido afirmar que o catalisador Ru₄Sn/Al-400 exibiu resultados bastante satisfatórios em termos de produção de 1,6-hexanodiol, cuja seletividade atingiu 49 %, na conversão total do adipato de dimetila. Isto porque, fazendo-se um paralelo com a literatura, as condições de pressão geralmente empregadas nesta categoria de reações são da ordem de 100 bar, duas vezes superior à utilizada neste trabalho. Além disso, há que se considerar o caráter fracamente reativo destes ésteres.

4.1.2 – Efeito da Temperatura de Calcinação

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram as curvas de concentração de adipato de dimetila e a de produtos formados, respectivamente, com o uso do catalisador calcinado a 600 °C, Ru₄Sn/Al-600.

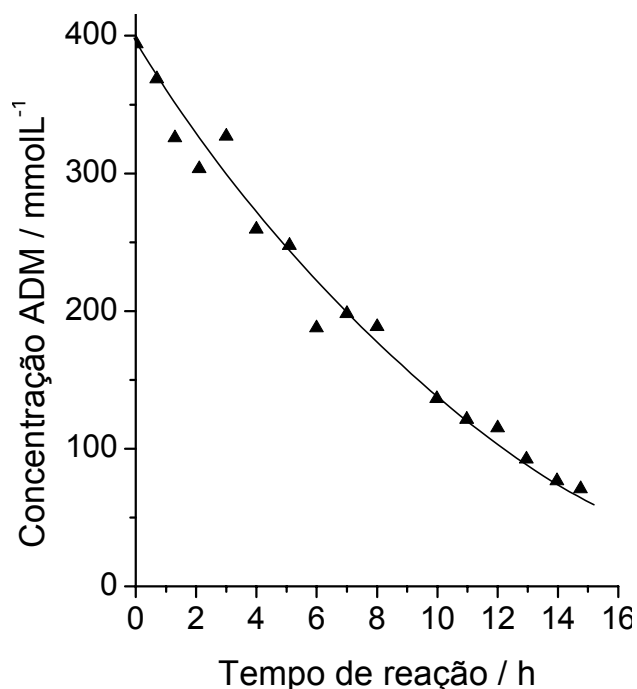


Figura 4.15 – Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para o catalisador Ru₄Sn/Al-600.

De acordo com a curva de consumo do adipato de dimetila, nota-se que a atividade global exibida por este sistema foi alta, alcançando 83 % de conversão do substrato, em 15 horas de reação (Tabela 4.1). Por outro lado, sua distribuição de produtos mostra um quadro totalmente distinto daquele obtido com o catalisador Ru₄Sn/Al-400, calcinado em menor temperatura. Constata-se, neste caso, que o principal produto formado em sua superfície foi o caproato de metila, 18 %. Foram observados também, em menor proporção, o éster cíclico, ϵ -caprolactona, apenas 5 % e o éster monometílico do ácido adípico, sendo que este foi totalmente consumido não sendo detectada sua presença no final da reação.

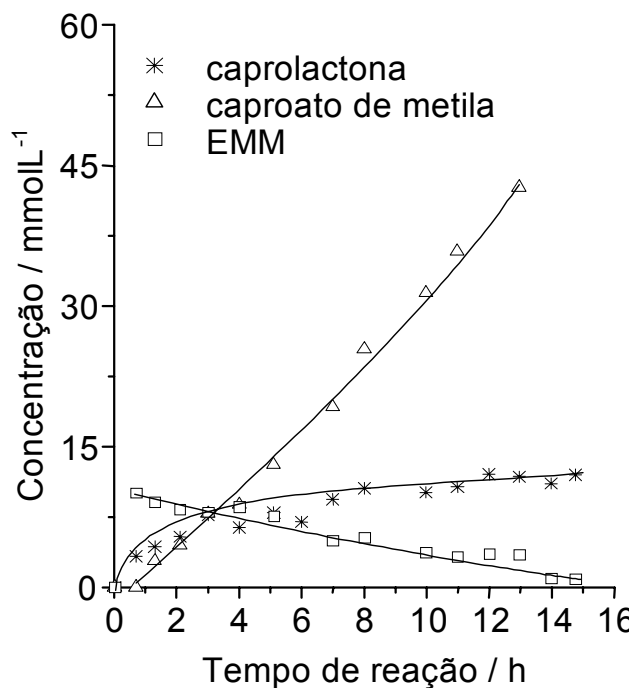


Figura 4.16 - Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru₄Sn/Al-600.

Com respeito à seletividade ao produto de interesse, o 1,6-hexanodiol, tem-se que o aumento da temperatura de calcinação suprimiu totalmente sua formação. Concomitantemente, houve um aumento na quantidade dos produtos de menor relevância e classificados como **outros**. Conforme tais observações verifica-se que a alta atividade exibida por este sistema foi resultado de uma hidrogenação excessiva da molécula reagente.

Este comportamento um tanto distinto exibido por esta amostra é concordante com os resultados de caracterização de RTP e XPS obtidos para esta amostra. Como já discutido no capítulo 03, a curva de RTP exibida por este catalisador evidencia um fraco grau de interação entre Ru e Sn. Além disso, o efeito benéfico sobre a formação de diol foi atribuído à existência de óxidos de Sn na superfície do catalisador. De fato, os resultados de XPS mostram que a composição superficial do sistema Ru₄Sn/Al-600 exibiu quase a metade de óxidos de Sn do que o respectivo catalisador calcinado em menor temperatura.

Tal resultado foi interpretado admitindo-se que grande parte destes óxidos teriam migrado para o interior da alumina.

Neste caso, a ausência do 1,6-hexanodiol pode ser entendida em termos de um efeito de localização dos referidos óxidos, os quais estariam, em sua maioria, incorporados à estrutura da alumina, interagindo preferencialmente com o suporte.

4.2 – Efeito do Método de Preparação

A Tabela 4.2 contém os resultados de conversão e atividade do adipato de dimetila. A análise destes resultados, bem como de suas respectivas curvas, mostram um comportamento diferente daquele exibido pelo sistema Ru₄Sn/Al-400 e, por outro lado, uma tendência similar à mostrada pelo catalisador calcinado em maior temperatura Ru₄Sn/Al-600.

Tabela 4.2 – Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila sobre os catalisadores sol-gel RuAl e RuSnAl.

Catalisador	Conv.* (%)	Seletividade (%)						
		Oxe	Hxol	Ona	Diol	CM	EMM	Outros
RuAl	74	-	-	-	-	-	40,0	60,0
Ru ₄ SnAl	68	-	-	3,0	-	-	5,0	92,0

Oxe = oxepano; **Hxol** = 1-hexanol; **Ona** = ε-caprolactona; **diol** = 1,6-hexanodiol; **CM** = caproato de metila; **EMM** = éster monometílico do ácido adípico.

- Cálculos efetuados considerando um período reacional de 10 horas

O consumo de adipato de dimetila (Figura 4.17) ao longo do tempo de reação, em presença do catalisador monometálico RuAl é muito similar à curva do catalisador impregnado Ru/Al. Os valores finais de conversão são praticamente idênticos para Ru/Al e RuAl, em 10 horas de reação, 76 % e 74 %, respectivamente.

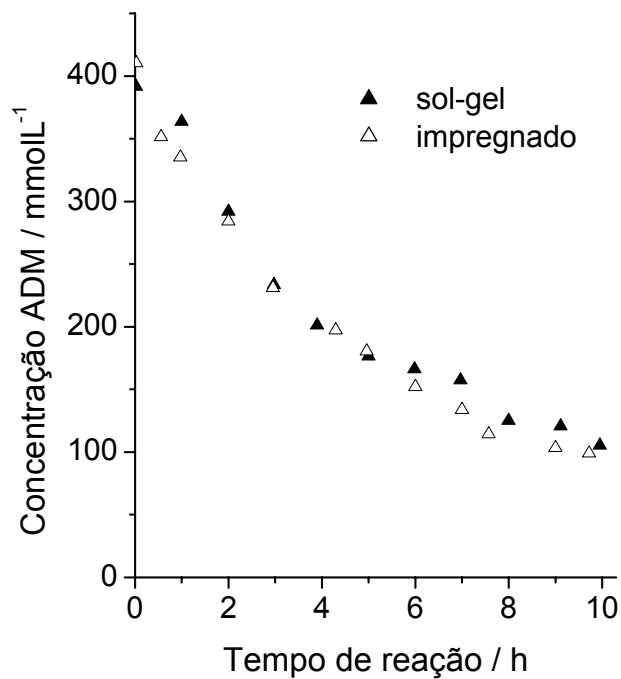


Figura 4.17 – Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para o catalisador RuAl e, também para o Ru/Al.

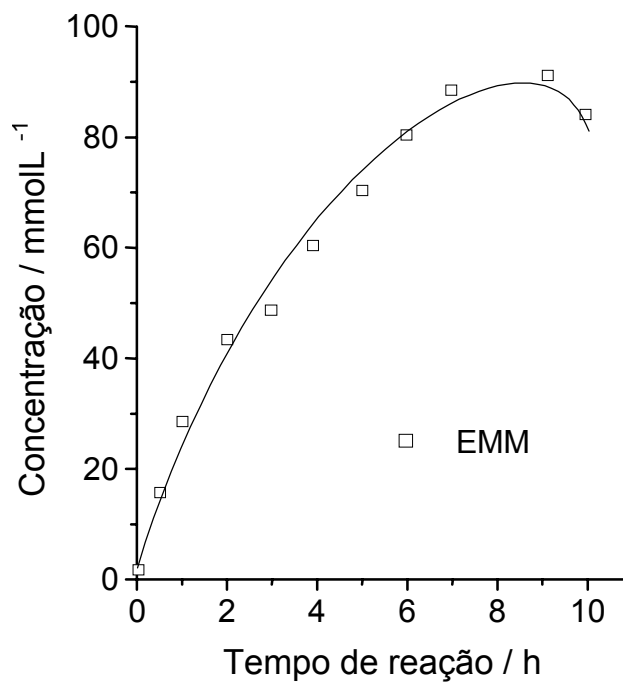


Figura 4.18 - Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador RuAl.

A distribuição de produtos também é muito parecida, conforme mostrado pela Figura 4.18. Nota-se que na superfície do catalisador sol-gel também é formado como principal produto o éster monometílico do ácido adípico, com 40 % de seletividade (Tabela 4.2), o que é associado à existência de sítios de Ru metálico localizados na superfície do catalisador. Entretanto, o catalisador impregnado exibiu uma seletividade ao éster monometílico do ácido adípico quase 30 % superior. Esta diferença de seletividade pode ser relacionada à metodologia de preparação sol-gel, a qual confere características particulares ao catalisador. Ou seja, neste caso os sítios de Ru⁰ seriam menos abundantes na superfície porque parte deles estariam englobados pela massa global do catalisador interagindo com o suporte (LOPES *et al* (1992) e CHO *et al* (1998)). Em contrapartida, a alta atividade exibida por este sistema indica a existência de outros sítios superficiais favoráveis à síntese de produtos de menor relevância, como constatado experimentalmente.

As curvas de conversão do adipato de dimetila e de distribuição de produtos obtidas em presença do catalisador bimetálico Ru₄SnAl, preparado segundo a metodologia sol-gel, são ilustradas pelas Figuras 4.19 e 4.20, respectivamente.

A atividade exibida pelo catalisador sol-gel Ru₄SnAl foi muito próxima à do respectivo catalisador obtido via impregnação, Ru₄Sn/Al-400, como pode ser notado pela Figura 4.19. Por outro lado a distribuição de produtos exibida pelo sistema obtida via sol-gel foi muito distinta (Figura 4.20), indicando que a atividade exibida por este sistema é direcionada a síntese de produtos resultantes de reações laterais e de menor importância.

A análise da evolução da reação em presença do sistema Ru₄SnAl mostra, analogamente aos casos precedentes, a formação do éster monometílico do ácido adípico, com um percentual muito pequeno, 5 %, o qual é consumido ao longo do ensaio catalítico e também de ϵ -caprolactona, 3% (Tabela 4.2). Interessantemente, é constatado que a metodologia sol-gel foi totalmente ineficiente no que diz respeito à formação do diol.

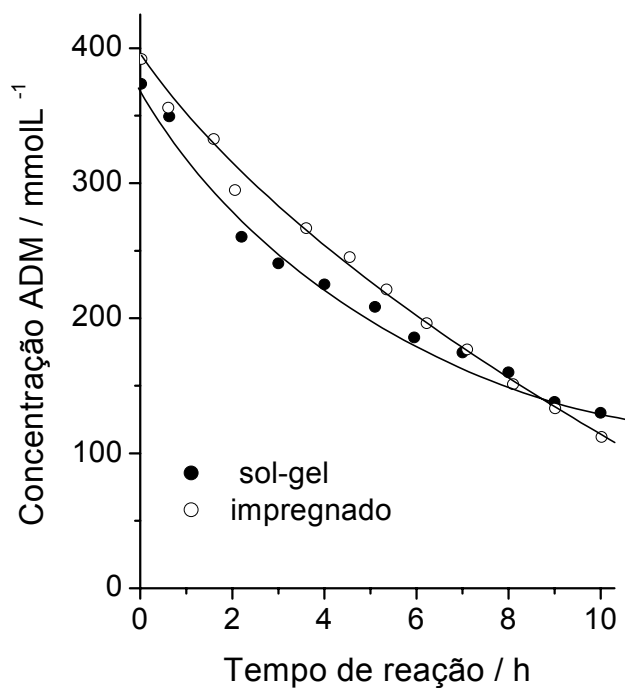


Figura 4.19 – Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para o catalisador RuSnAl e do Ru₄Sn/Al-400.

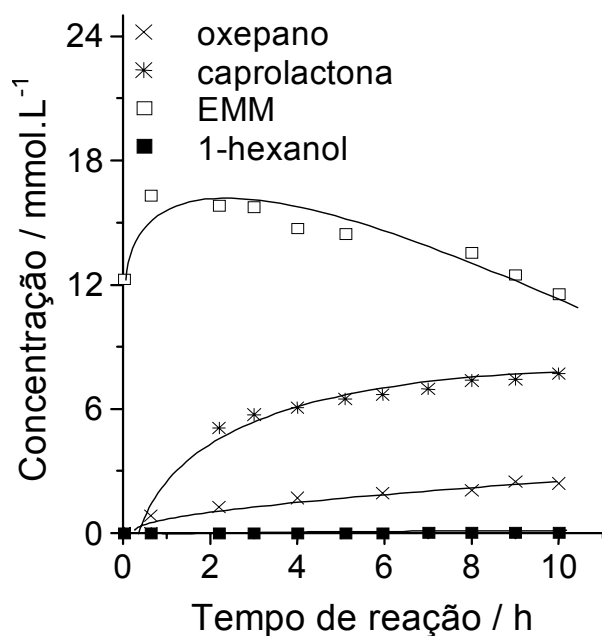


Figura 4.20 - Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador RuSnAl.

Notadamente, o comportamento exibido pelo catalisador sol-gel Ru₄SnAl é muito coincidente ao do catalisador suportado RuSn/Al-600, o que já foi antevisto pelos resultados de RTP. De acordo com os resultados de RTP, o nível de interação entre os metais Ru e Sn nestes catalisadores é muito menor.

Em contrapartida, a espectroscopia Mössbauer não mostrou diferenças significantes para o entendimento do desempenho catalítico. Isto porque, à semelhança dos outros catalisadores, houve uma grande proporção de fases oxidadas de Sn no sistema Ru₄SnAl, e como já se disse, a formação do 1,6-hexanodiol está diretamente relacionada à presença de Sn na superfície do suporte. Esta evidência infere, novamente neste caso, um efeito de localização das espécies Sn⁴⁺ e/ou Sn²⁺. Realmente, os resultados de caracterização por XPS mostram que nesta amostra a quantidade de fases oxidadas de Sn na superfície do sistema catalítico foi cerca de 7 vezes menor do que a constatada no catalisador impregnado Ru₄Sn/Al-400.

Assim, a ausência de 1,6-hexanodiol com o uso do catalisador Ru₄SnAl seria causada por um efeito de localização destes óxidos, assim como no caso do sistema Ru₄Sn/Al-600. Contudo, neste caso, tais espécies estariam englobadas pela massa do catalisador, interagindo preferencialmente com o suporte, característica comum de catalisadores obtidos via sol-gel.

4.3 – Conclusões Parciais

Os resultados de hidrogenação dos ensaios catalíticos aliados com os resultados de caracterização mostram que:

- Os sítios de Ru^0 são os responsáveis pela hidrogenólise do grupamento O-CH_3 do éster;
- A presença de Sn é fundamental para a obtenção do diol, a qual foi atribuída às espécies Sn^{4+} e/ou Sn^{2+} ;
- A seletividade ao produto desejado mostrou ser dependente do razão Sn/Ru, sendo a razão igual a 2 a mais efetiva, o que significa que a formação de diol requer um grande número de sítios constituídos de óxidos de Sn;
- A localização das espécies óxidas de Sn com relação aos sítios Ru^0 é fator crucial para a produção de 1,6-hexanodiol;
- O aumento da temperatura de calcinação para $600\text{ }^\circ\text{C}$ suprimiu totalmente a seletividade a 1,6-hexanodiol devido à migração dos óxidos de Sn para a estrutura da alumina;
- O catalisador sol-gel foi totalmente ineficiente em termos de seletividade, o que se deve à metodologia utilizada, a qual favorece interações do tipo $\text{SnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- O catalisador impregnado Ru4Sn/Al-400 é um sistema bastante promissor em termos de seletividade a 1,6-hexanodiol.

Capítulo 05

Capítulo 06

CAPÍTULO 05

5 – Caracterização dos Catalisadores Suportados em Titânia

Este capítulo apresenta os perfis de redução à temperatura programada (RTP) e os resultados de espectroscopia Mössbauer obtidos para os catalisadores de Ru e Sn suportados em titânia. Estes resultados revelam diferenças de interação entre os metais estudados com relação àquelas obtidas para os catalisadores suportados em alumina, denotando que a natureza do suporte utilizado governa a redutibilidade do Sn, bem como sua interação com o metal ativo.

5.1 – Redução à Temperatura Programada – RTP

A Figura 5.1 ilustra as curvas de RTP obtidas para os catalisadores monometálicos Ru/Ti, 1Sn/Ti e 4Sn/Ti.

O perfil de RTP da amostra Ru/Ti (Figura 5.1.a) indica somente um pico de consumo de hidrogênio, centrado em 190 °C, relativo à redução da espécie RuO₂. De fato, esta é a forma prevista para o Ru após tratamento de calcinação a 400 °C (JINXIANG *et al* (1988) e REYES *et al* (1997)).

Com respeito aos catalisadores monometálicos de Sn, como mostrado pelas Figuras 5.1.b e c, o comportamento observado é um tanto distinto. Nestes sistemas é constatado um pico em alta temperatura, sendo que na amostra com maior conteúdo de Sn este pico ocorre com maior intensidade. Pode-se, também, visualizar que a amostra 4Sn/Ti exibiu um tímido sinal de redução, entre as temperaturas de 200 e 400 °C, atribuído à redução do Sn⁴⁺ a Sn²⁺. O pico centrado em aproximadamente 550 °C pode ser atribuído à redução de do Sn²⁺ a Sn⁰. Além disso, constata-se que nestes catalisadores, o segundo pico de consumo de hidrogênio ocorreu em uma temperatura relativamente menor do que aquele obtido para o catalisador Sn/Al, cuja temperatura foi de aproximadamente 600 °C. Esta observação revela que a interação entre o Sn e a titânia é menos intensa do que com a alumina e, sugerem que a redução do Sn é influenciada pela natureza do suporte.

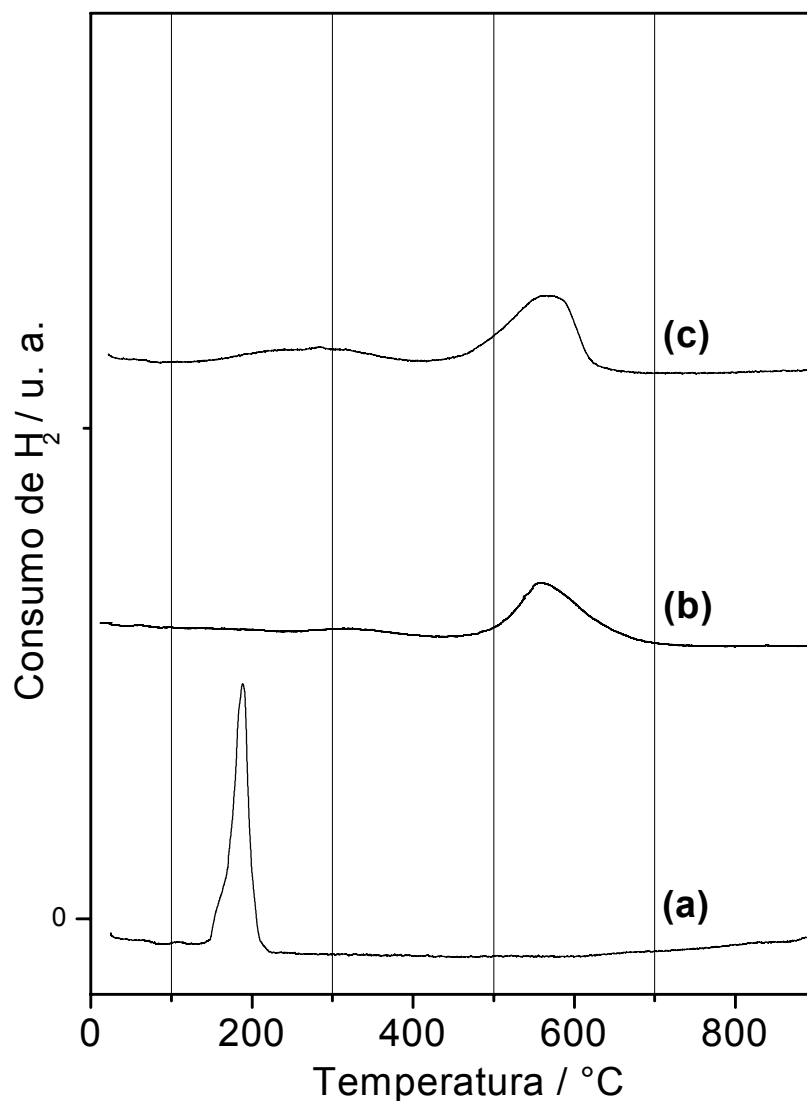


Figura 5.1 - Perfis de RTP dos catalisadores monometálicos de Ru e Sn, suportados em titânia calcinados a 400 °C: **(a)** Ru/Ti **(b)** 1Sn/Ti e **(c)** 4Sn/Ti.

A redutibilidade do Sn também pode ser influenciada pelas propriedades ácidas ou básicas do suporte, ou seja, no caso da alumina o número de sítios ácidos decresce com a adição de pequenas quantidades de SnO₂, enquanto que a acidez da titânia não é afetada pela introdução de pequenas quantidades de Sn, AUROX *et al* (2000).

Os gráficos de RTP das amostras bimetálicas de Ru e Sn, suportados em titânia, são apresentados na Figura 5.2.

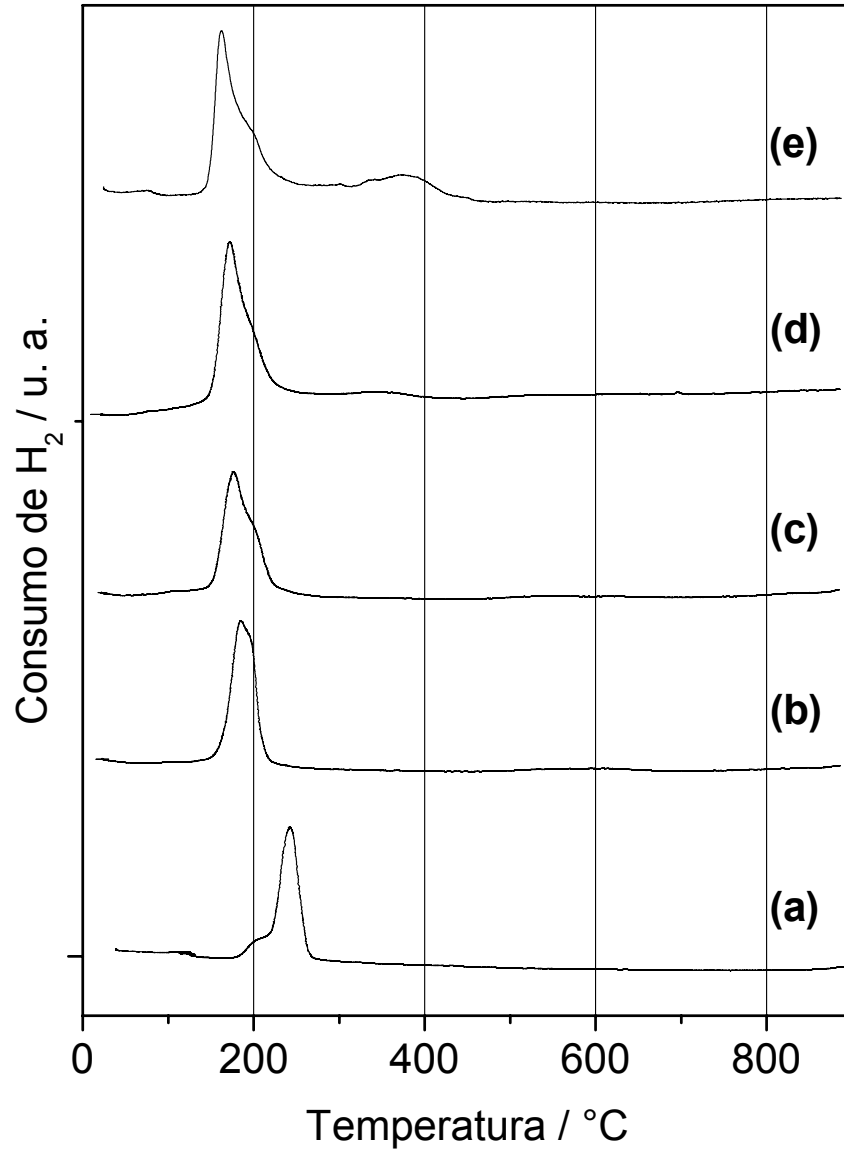


Figura 5.2 - Perfis de RTP dos catalisadores bimetálicos RuSn/Ti, calcinados a 400 °C, com razões Sn/Ru iguais a: **(a)** 0,1 **(b)** 0,2 **(c)** 0,4 **(d)** 1,0 e **(e)** 2,0.

O estudo do perfil de RTP da amostra Ru₃Sn/Ti (Figura 6.2.a) exibe um único pico de consumo de hidrogênio, centrado em 245 °C, com deslocamento para maior temperatura com relação à amostra Ru/Ti, além de um ombro não evidente na amostra monometálica. Tal pico pode ser tomado como a redução do RuO₂ e uma pequena fração

do SnO₂, embora não haja outro pico atribuível à redução do Sn. Estes resultados podem ser tomados como uma evidência da interação entre Ru e Sn, a qual retarda a redução do metal ativo, sugerindo a redução simultânea de Ru e Sn. Tal evidência é, em princípio, característica da interação metal-aditivo, revelando que nestas amostras existe uma interação efetiva entre Ru e Sn.

Em contrapartida, os demais sistemas catalíticos exibem um comportamento oposto. O que se verifica nestes casos é que, com acréscimos na quantidade de Sn, há um deslocamento progressivo da temperatura de redução para valores inferiores. Tal deslocamento chega a atingir 26 °C para a amostra Ru₄Sn/Ti (Figura 5.2e) em comparação com a amostra monometálica Ru/Ti, o que pode ter sido ocasionado por um aumento da dispersão na presença de óxidos de Sn (JONES e McNICOL (1986) e LLORCA *et al* (1999)).

Adicionalmente, para a amostra bimetálica contendo maior teor de Sn, verifica-se a ocorrência de um segundo pico de consumo de hidrogênio a 370 °C, sugerindo a redução por spillover de hidrogênio, das espécies de Sn⁴⁺ que não estão em íntimo contato com os sítios de Ru metálico.

O exame dos perfis de RTP dos catalisadores Ru₁Sn/Ti e Ru₄Sn/Ti mostram que os mesmos não podem ser gerados pela simples superposição dos respectivos catalisadores monometálicos. Esta observação mostra um alto grau de interação entre Ru e Sn, sugerindo que nos catalisadores RuSn/Ti todo Sn está interagindo direta ou indiretamente com os sítios metálicos de Ru.

5.2 – Espectroscopia Mössbauer

Este tópico apresenta os resultados de espectroscopia Mössbauer obtidos para os catalisadores suportados em titânia.

A Tabela 5.1 contém alguns valores de referência dos compostos não detectados nos catalisadores suportados em alumina.

Tabela 5.1 – Espectroscopia Mössbauer de alguns compostos de Sn e seus valores de IS e QS (mms^{-1}) (STIEVANO *et al* (1999)).

Composto	IS (mm.s^{-1})	QS (mm.s^{-1})
β -Sn	2,54	0,00
Ru₃Sn₇-1	1,50	0,00
Ru₃Sn₇-2	2,70	0,70
Sn superficial	2,28	1,12

A Tabela 5.2 traz os valores dos parâmetros Mössbauer medidos experimentalmente neste estudo. Os ajustes de Mössbauer nas amostras bimetálicas de RuSn/Ti, à semelhança do procedimento adotado no capítulo 03, foram efetuados assumindo-se que as diferentes espécies de Sn deveriam estar presentes em todas as amostras com variações apenas em suas quantidades relativas.

A Figura 5.3 apresenta o espectro de Mössbauer obtido para o catalisador monometálico 4Sn/Ti após redução, e as Figuras 5.4 e 5.5 exibem os espectros de Mössbauer obtidos para os catalisadores bimetálicos RuSn/Ti.

Tabela 5.2 – Parâmetros hiperfinos medidos para as amostras de Ru e Sn, suportadas em titânia, reduzidos a 400 °C.

Catalisador	Espécies de Sn	IS (mms⁻¹)	QS (mms⁻¹)	Área (%)
4Sn/Ti	Sn ⁴⁺	0,00	0,51	11
	Sn ²⁺	2,90	2,20	20
	β-Sn	2,56	-	69
Ru06Sn/Ti (Sn/Ru = 0,1)	Sn ⁴⁺	0,05	0,70	32
	Sn ²⁺	2,90	1,80	9
	RuSnO	1,50	1,50	13
	Ru ₃ Sn ₇ -1	1,50	0,00	7
	Ru ₃ Sn ₇ -2	2,65	0,70	7
	Sn superficial	2,18	1,43	32
Ru1Sn/Ti (Sn/Ru = 0,2)	Sn ⁴⁺	0,08	0,70	6
	Sn ²⁺	2,90	1,80	13
	RuSnO	1,50	1,50	31
	Ru ₃ Sn ₇ -1	1,50	0,00	11
	Ru ₃ Sn ₇ -2	2,65	0,70	8
	Sn superficial	2,20	1,40	31
Ru2Sn/Ti (Sn/Ru = 0,3)	Sn ⁴⁺	0,05	0,70	11
	Sn ²⁺	2,90	1,90	17
	RuSnO	1,75	1,75	27
	Ru ₃ Sn ₇ -1	1,45	0,00	9
	Ru ₃ Sn ₇ -2	2,74	0,67	6
	Sn superficial	2,20	1,45	30
Ru4Sn/Ti (Sn/Ru = 2)	Sn ⁴⁺	0,06	0,70	13
	Sn ²⁺	2,90	1,80	9
	RuSnO	1,70	1,70	36
	Ru ₃ Sn ₇ -1	1,40	0,00	6
	Ru ₃ Sn ₇ -2	2,70	0,70	7
	Sn superficial	2,15	1,59	29

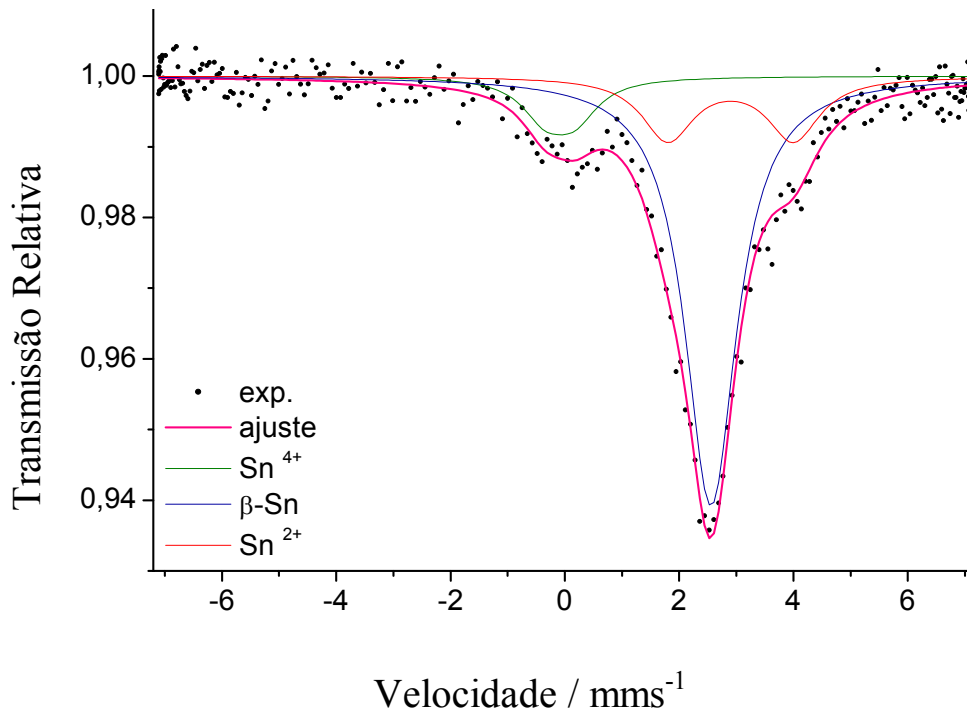


Figura 5.3 – Espectro de Mössbauer do catalisador monometálico 4Sn/Ti, reduzido a 400 °C.

A inspeção do espectro de Mössbauer obtido para o catalisador 4Sn/Ti (Figura 5.3), após a redução, mostra a existência de três sítios distintos de Sn os quais são representados pelas três componentes espectrais, sendo dois deles associados a óxidos de Sn, Sn^{2+} e Sn^{4+} .

O terceiro sítio detectado nesta amostra é referente ao $\beta\text{-Sn}$, o qual é referente ao Sn metálico. Pela Tabela 5.2 é possível constatar que a quantidade relativa desta espécie é de 69 %, indicando que, sobre a titânia, houve a redução completa do Sn, ao contrário do que, foi observado quando o suporte utilizado era a alumina. Tal observação mostra que a interação entre o Sn e a titânia é, de fato, menos acentuada do que com a alumina, vindo ao encontro dos resultados de RTP e, concordante com o trabalho de AUROX *et al* (2000).

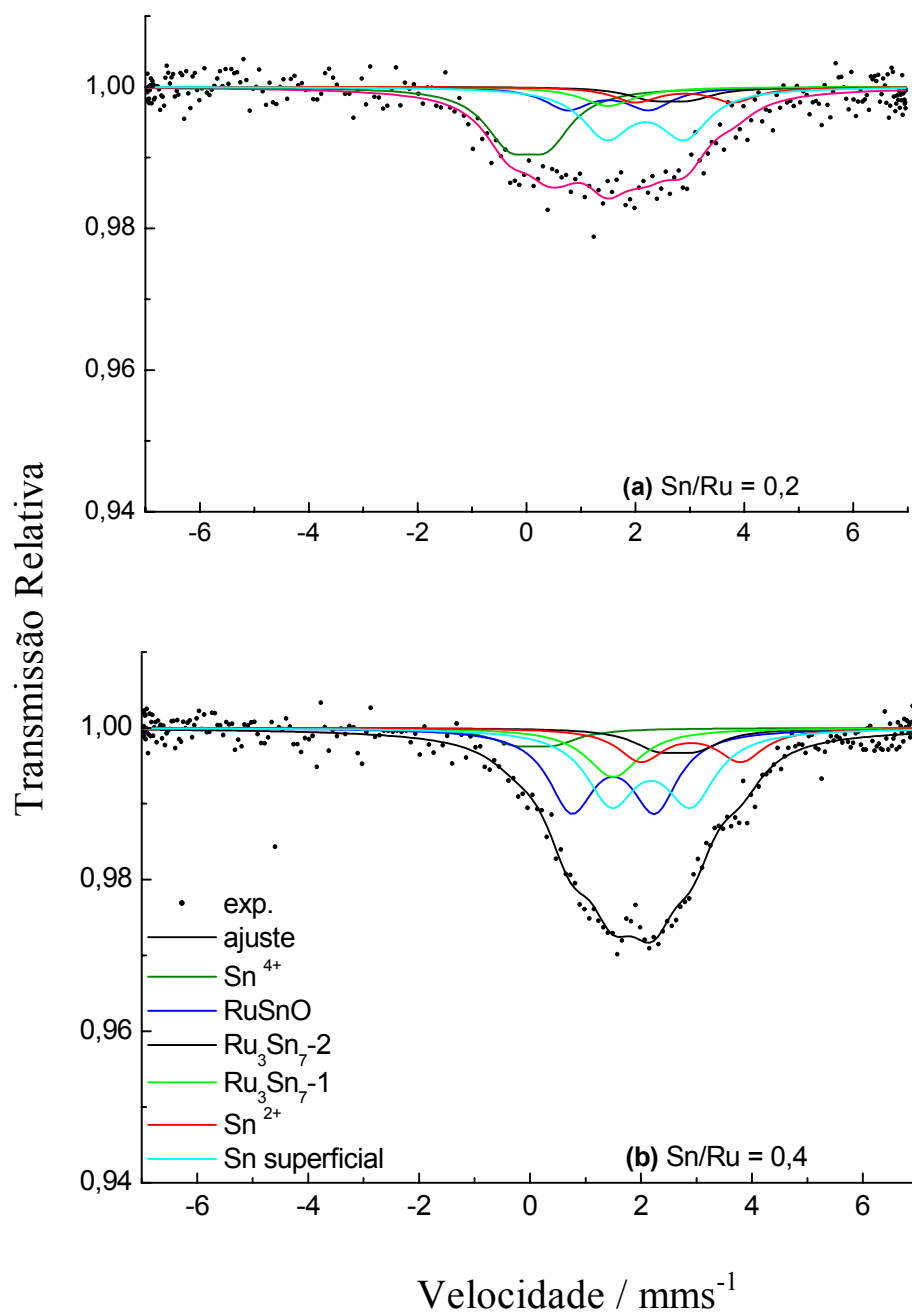


Figura 5.4 – Espectros de Mössbauer dos catalisadores RuSn/Ti com razões Sn/Ru igual a 0,2 e 0,4.

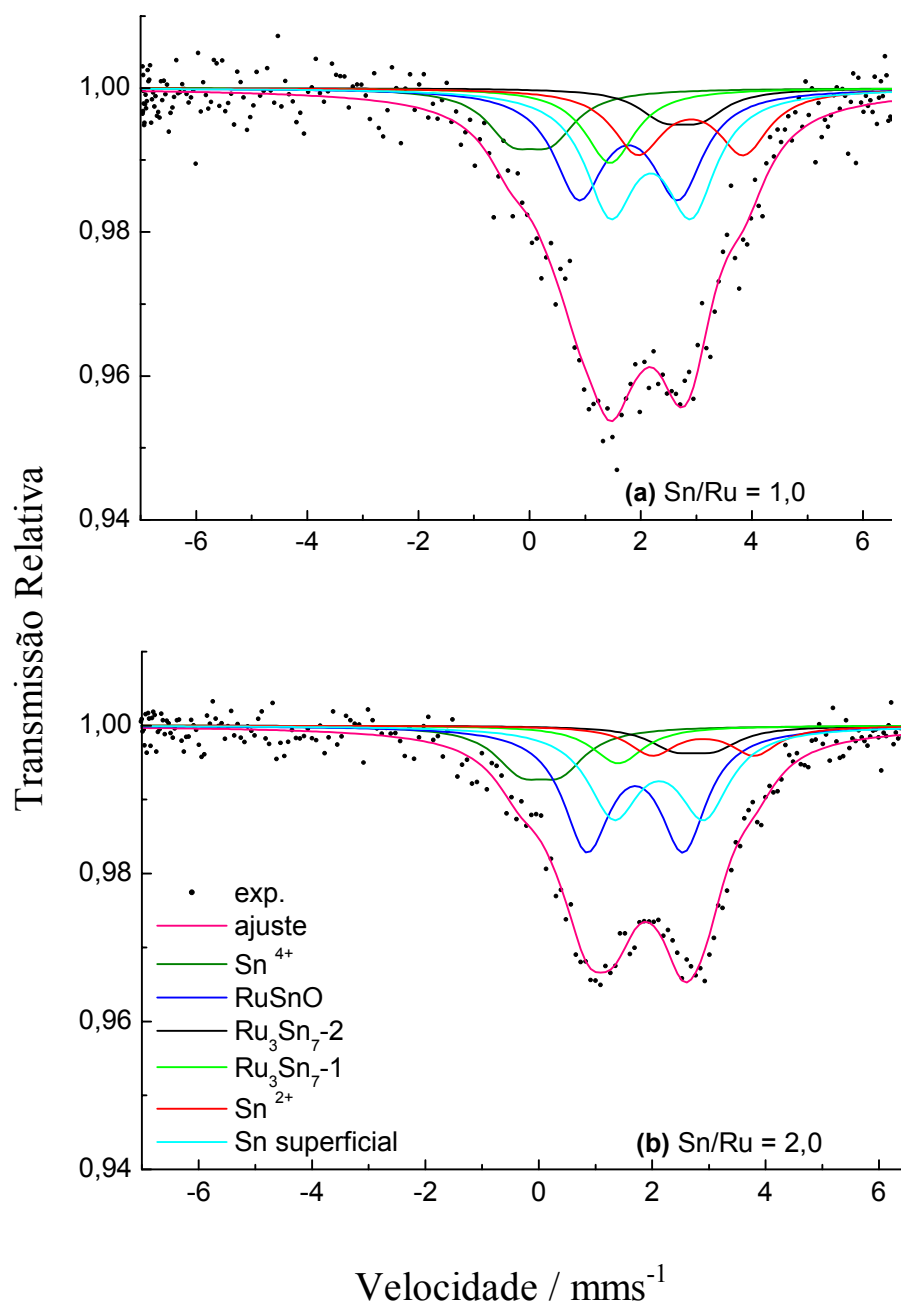


Figura 5.5 – Espectros de Mössbauer dos catalisadores RuSn/Ti com razões Sn/Ru igual a 1,0 e 2,0.

Para facilitar a discussão foi montado um gráfico (Figura 5.6) mostrando, resumidamente, a evolução das espécies de Sn detectadas nos catalisadores bimetálicos RuSn/Ti em função da razão Sn/Ru.

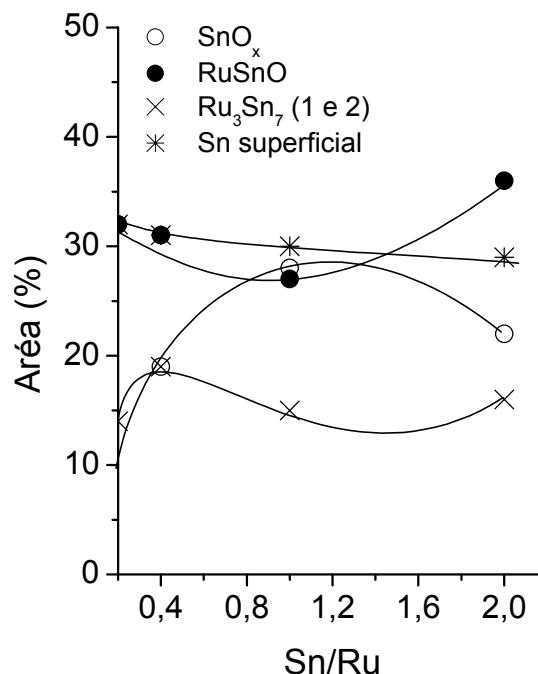


Figura 5.6 – Distribuição das espécies de Sn em função da razão Sn/Ru. SnO_x, representa a soma de SnO₂ e SnO.

O exame dos espectros obtidos para os catalisadores RuSn/Ti (Figuras 5.4 e 5.5) mostra a presença das fases óxidas Sn⁴⁺ e Sn²⁺ em todas as amostras estudadas porém, apresentando variações em suas abundâncias (Tabela 5.2). A amostra com razão Sn/Ru igual a 1 apresenta um máximo na quantidade relativa destas espécies e, então, começa a cair com acréscimos na razão Sn/Ru. Por outro lado, a quantidade das espécies RuSnO apresenta um crescimento na razão Sn/Ru igual a 2.

Estas duas informações permitem sugerir que o decréscimo observado na quantidade das espécies SnO_x pode ter sido ocasionada pela formação do composto RuSnO, ou seja, com o aumento do teor de Sn, parte dos óxidos de Sn estariam se associando com o Ru para a formação do referido óxido misto.

Tem-se ainda a ocorrência de mais duas componentes nos espectros, associadas a dois sítios cristalográficos distintos, identificados como os compostos intermetálicos, ou

ligas, $\text{Ru}_3\text{Sn}_{7-1}$ e $\text{Ru}_3\text{Sn}_{7-2}$. A diferença entre os dois compostos se deve, basicamente, à posição em que o Sn ocupa na rede cristalina (STIEVANO *et al* (1999)). A formação do composto citado é concordante com a literatura segundo a qual são possíveis dois compostos intermetálicos entre Ru e Sn, Ru_2Sn_3 e Ru_3Sn_7 , PERRING *et al* (1996). No arranjo cristalográfico do composto Ru_3Sn_7 os átomos de Ru estão localizados no centro de um anti-prisma quadrado com átomos de Sn nas extremidades ERIKSSON e LANNER (2001).

A formação do composto Ru_3Sn_7 também foi detectada em catalisadores de RuSnB não suportados (DESHPANDE *et al* (1991)) e em catalisadores suportados de RuSn/C por espectroscopia Mössbauer e confirmada por HRTEM (STIEVANO *et al* (1999) e NERI *et al* (1994)).

Recorrendo à Figura 5.6, constata-se que a quantidade relativa destes compostos intermetálicos não exibe variações marcantes com o aumento do teor de Sn, mantendo-se praticamente constante independente da razão Sn/Ru. Deve-se mencionar, entretanto, que NERI *et al* (1996) detectaram a referida liga somente em razões Sn/Ru superior a 0,5. Ainda na mesma linha, STIEVANO *et al* (1999) observaram que a quantidade relativa do desta liga foi maior nas amostras com maiores teores de Sn. Em ambos os trabalhos citados os sistemas de Ru e Sn eram suportados em carvão.

No caso dos catalisadores RuSn/Ti em estudo a quantidade dos compostos Ru_3Sn_7 foi independente de acréscimos no teor de Sn, indicando que sobre a titânia, a formação de tais compostos é limitada, dando-se preferencialmente origem a outras fases de Sn.

Uma vez mais, a formação das ligas $\text{Ru}_3\text{Sn}_{7-1}$ e $\text{Ru}_3\text{Sn}_{7-2}$ nos sistemas catalíticos RuSn/Ti ratifica as diferenças de interação entre Ru e Sn se comparado com os catalisadores RuSn suportados em alumina. Esta observação é mais um indicativo da diferença de interação entre Ru e Sn, consequência da natureza do suporte.

A sexta componente espectral obtida para os sistemas bimetálicos RuSn/Ti foi atribuída ao sítio denominado como Sn superficial, o qual pode ser associado à monocamadas de Sn metálico depositadas sobre a superfície do Ru. Para a identificação deste composto foram feitas algumas considerações fundamentando-se em estudos anteriores. O primeiro ponto levado em conta foi que o valor de desvio isomérico desta espécie se situou entre 2,1 e 2,2 mms^{-1} , os quais são inferiores ao do Sn metálico, β -Sn. Além disso, os valores de desdobramento quadrupolar medidos foram da ordem de 1,4 a

1,6 mms⁻¹. Então, esta última observação por si só permite descartar a identificação deste sítio como sendo o β -Sn, visto que este componente não apresenta desdobramento quadrupolar. Há que se considerar ainda que os valores de desvio isomérico e desdobramento quadrupolar são muito inferiores àqueles exibidos pelo Sn²⁺.

Da literatura, tem-se que o decréscimo de desvio isomérico com relação ao β -Sn é esperado para Sn metálico em associação com metais do grupo platínico. Isto porque, o Sn em associação com metais de transição, mostra uma diminuição no valor de IS, devido a um efeito de blindagem dos elétrons *s* causada pelo aumento da densidade de elétrons *p* e *d*, STIEVANO *et al* (1999).

A ocorrência desta espécie nestes catalisadores pode ser entendida em termos da teoria de segregação, a qual prediz que na associação entre dois metais o que se espera é um enriquecimento da superfície pelo componente com maior volume atômico; no caso, o Sn tenderia a segregar nas partículas de Ru (COQ *et al* (1991) e STIEVANO *et al* (1999).

A presença deste tipo de sítio também é um indicativo das diferenças de interação entre Sn e suporte, evidenciando uma vez, que a interação do Sn com a titânia muito mais fraca do que Sn e alumina.

5.3 – Conclusões Parciais

Os resultados de RTP e espectroscopia Mössbauer mostram que:

- A interação entre o Sn e a titânia é significativamente mais fraca do que aquela observada entre Sn e alumina;
- Nos catalisadores RuSn/Ti é evidenciado um alto grau de interação entre Ru e Sn, o que é confirmado pela formação das ligas Ru_3Sn_7 ;
- A natureza do suporte exerce grande influência sobre a interação entre os metais.

Capítulo 06

CAPÍTULO 06

6 – Desempenho Catalítico – Sistemas Suportados em Titânia

Os resultados dos ensaios catalíticos de hidrogenação do adipato de dimetila (ADM) em presença dos catalisadores RuSn/Ti são apresentados e discutidos neste capítulo. A atividade da reação e a seletividade a 1,6-hexanodiol é avaliada considerando as seguintes variáveis:

- efeito da razão Sn/Ru;
- efeito da temperatura de redução.

Além dos parâmetros citados, este capítulo aborda os resultados de hidrogenação do adipato de dimetila sobre os catalisadores RuSn/Ti de forma comparativa àqueles obtidos com o uso dos sistemas RuSn/Al-400, para verificar efeitos originários da natureza do suporte.

6.1 – Efeito da Razão Sn/Ru

Como a titânia é um óxido redutível, o efeito da razão Sn/Ru foi estudado na temperatura de 250 °C para descartar efeitos provenientes da interação metal-suporte, pois é sabido da literatura, que nesta temperatura o efeito de forte interação metal-suporte (SMSI) ainda não está presente.

Na Tabela 6.1 são sumarizados os resultados dos ensaios catalíticos para cada catalisador investigado, reduzidos em 250 °C. Uma análise geral destes resultados permite afirmar antecipadamente que os desempenhos dos catalisadores RuSn/Ti-250 apresentaram significativas diferenças, em termos de seletividade, conforme a razão Sn/Ru utilizada.

Tabela 6.1 – Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila sobre RuSn/Ti, em função da razão Sn/Ru (reduzidos a 250 °C).

Catalisador	Tempo (h)	Conv. (%)	Seletividade				
			Ona	Diol	CM	EMM	Outros
Ru/Ti-250	10	44	-	-	0	59	41
(Sn/Ru = 0)	15	65	-	-	0	47	53
Ru03Sn/Ti-250	10	25	3	3	8	23	63
(Sn/Ru = 0,1)	15	25	5	2	9	22	62
Ru06Sn/Ti-250	10	15	20	20	41	19	-
(Sn/Ru = 0,2)	15	22	20	26	40	14	-
Ru1Sn/Ti-250	10	18	20	34	40	6	-
(Sn/Ru = 0,4)	15	20	18	37	40	5	-
Ru2Sn/Ti-250	10	30	14	40	41	5	-
(Sn/Ru = 1)	15	41	11	50	39	-	-
Ru4Sn/Ti-250	10	64	9	29	29	-	33
(Sn/Ru = 2)	15	81	6	45	28	-	21

Oxe = oxepano; **Hxol** = 1-hexanol; **Ona** = ϵ -caprolactona; **diol** = 1,6-hexanodiol; **CM** = caproato de metila; **EMM** = éster monometílico do ácido adípico.

A Figura 6.1 ilustra a curva de consumo de adipato de dimetila em presença dos catalisadores RuSn/Ti-250, com razão Sn/Ru variando entre 0 e 2, evidenciando, à semelhança dos casos anteriores, que a reação procede lentamente, conseqüência do caráter fracamente reativo dos ésteres. Notadamente, verifica-se que os catalisadores bimetálicos, à exceção do sistema com razão Sn/Ru igual a 2, foram menos ativos do que o catalisador monometálico Ru/Ti-250. Esta informação é compatível com trabalhos anteriores de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados, segundo os quais a inserção de uma pequena quantidade de Sn é suficiente para ocasionar um decréscimo na atividade global da reação, GALLEZOT e RICHARD (1998) e SILVA *et al* (2003). Tem-se ainda que, nestes casos, posteriores acréscimos na razão Sn/metálico ativo conduz a um sistema praticamente inativo com respeito à hidrogenação destas moléculas. Tal efeito é atribuído a um recobrimento dos sítios de metal ativo por óxidos de Sn, o que dificultaria a dissociação de hidrogênio molecular, explicando, assim, a queda na atividade da reação.

Todavia, um comportamento bastante diferenciado é exibido pelo sistema com razão Sn/Ru igual a 2, o qual conduziu a uma atividade maior que todos os outros sistemas RuSn/Ti-250 estudados. Este comportamento também foi verificado mediante o uso dos catalisadores RuSn/Al, como mostrado no capítulo 04 e, também em resultados de hidrogenação do ácido oléico, MENDES *et al* (2001). Tal evidência está em acordo com a proposição de que os sítios de SnRu responsáveis pela ativação da C=O do adipato de dimetila e ácido oléico, derivados carboxílicos, são diferentes daqueles relacionados à hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados.

No caso da hidrogenação do adipato de dimetila, o aumento da atividade global da reação exibido com o aumento da razão Sn/Ru para 2 sugere a criação de sítios específicos entre Ru⁰ e óxidos de Sn, sob forte interação e altamente ativos com relação à hidrogenação do éster.

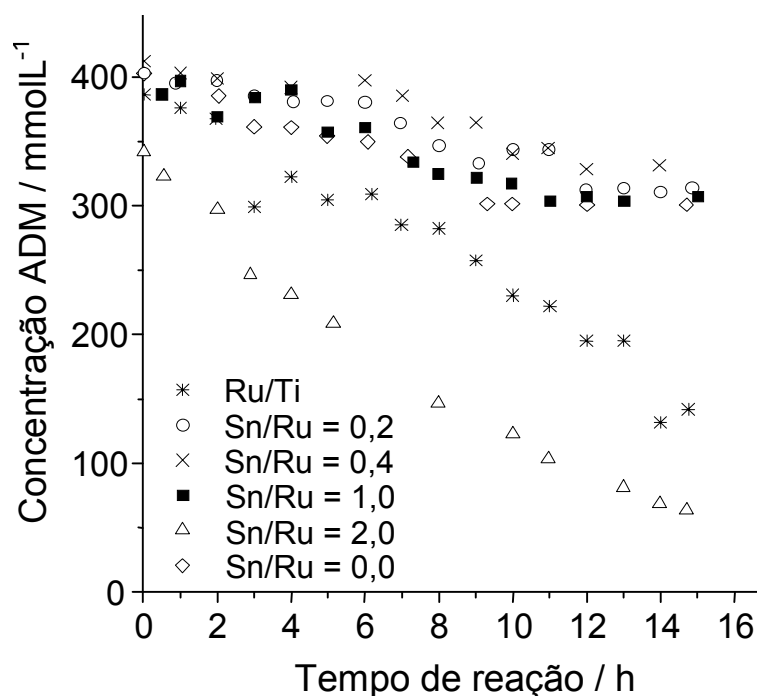


Figura 6.1 – Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores reduzidos a 250 °C, nas diferentes razões Sn/Ru estudadas.

A distribuição de produtos para o sistema monometálico Ru/Ti é apresentada pela Figura 6.2.

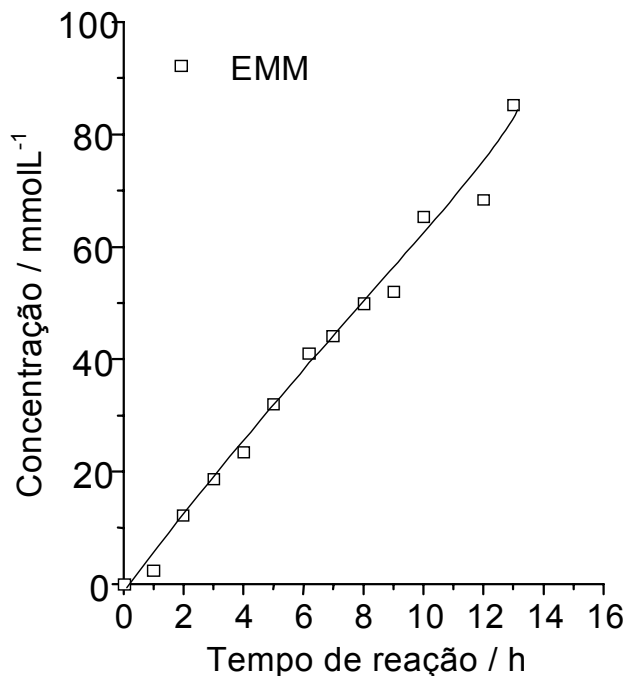


Figura 6.2 – Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 0,0.

Notadamente, a partir da evolução das concentrações dos produtos formados na superfície do catalisador Ru/Ti-250, em função do tempo, o principal produto formado foi o éster monometílico do ácido adípico (EMM), atingindo 47 % de seletividade ao fim de 15 horas de reação (Tabela 6.1). Esta observação confirma a proposta anterior, feita com base nos catalisadores Ru/Al e RuAl, que os sítios de Ru metálico são os responsáveis pela hidrogenólise do grupo O-CH₃ do éster adipato de dimetila. Os demais produtos formados, em presença do catalisador Ru/Ti-250, foram aqueles englobados na categoria **outros**, não sendo evidenciada a presença de 1,6-hexanodiol, denotando que a síntese do mesmo requer modificações no sistema catalítico, como a presença de aditivos.

As Figuras de 6.3 a 6.7 exibem a curvas de concentrações dos produtos formados a partir da hidrogenação do adipato de dimetila, em presença dos catalisadores RuSn/Ti, conforme a razão Sn/Ru.

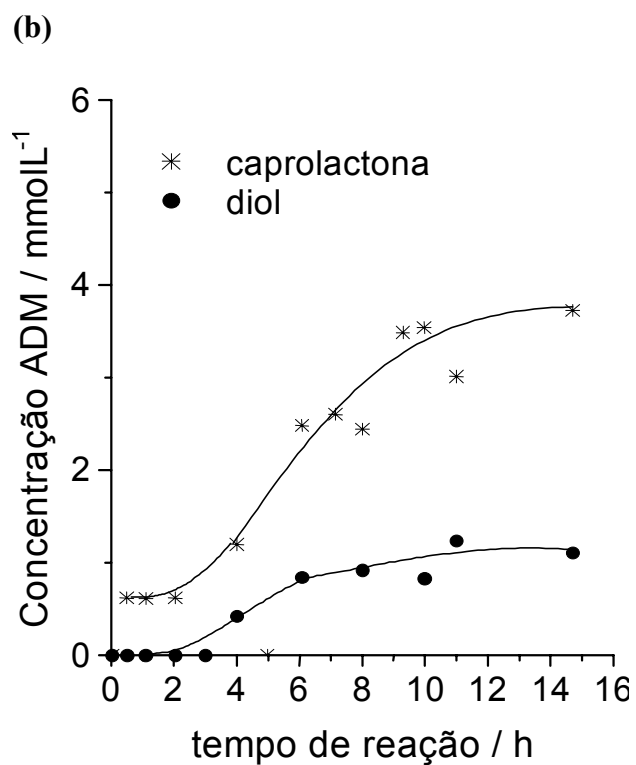
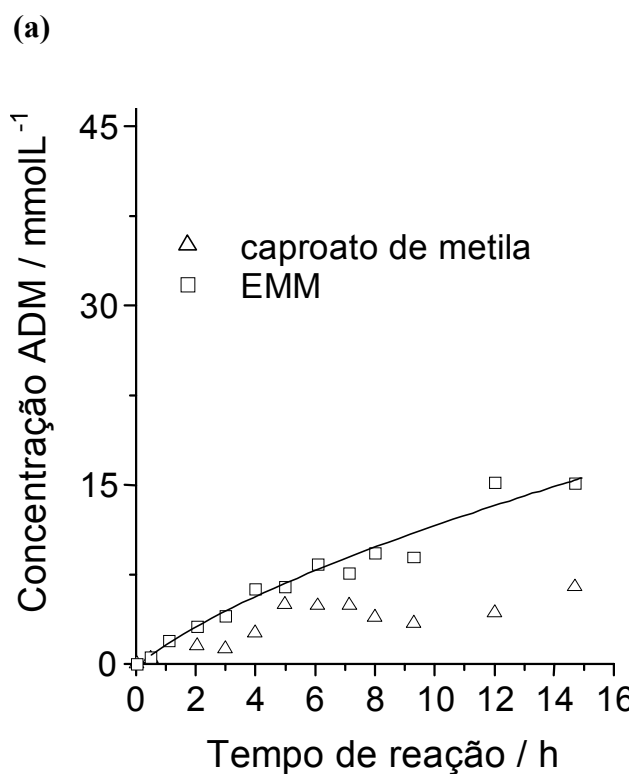


Figura 6.3 – Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru₃Sn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 0,1.

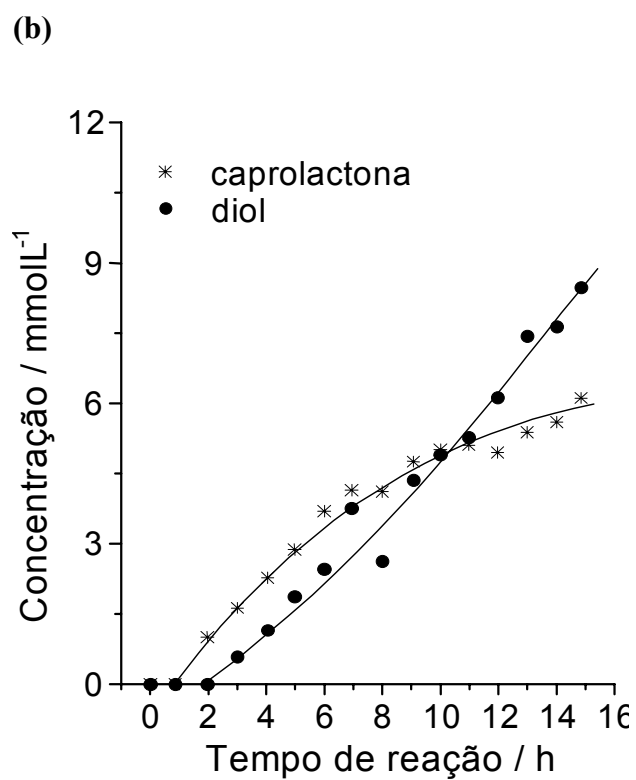
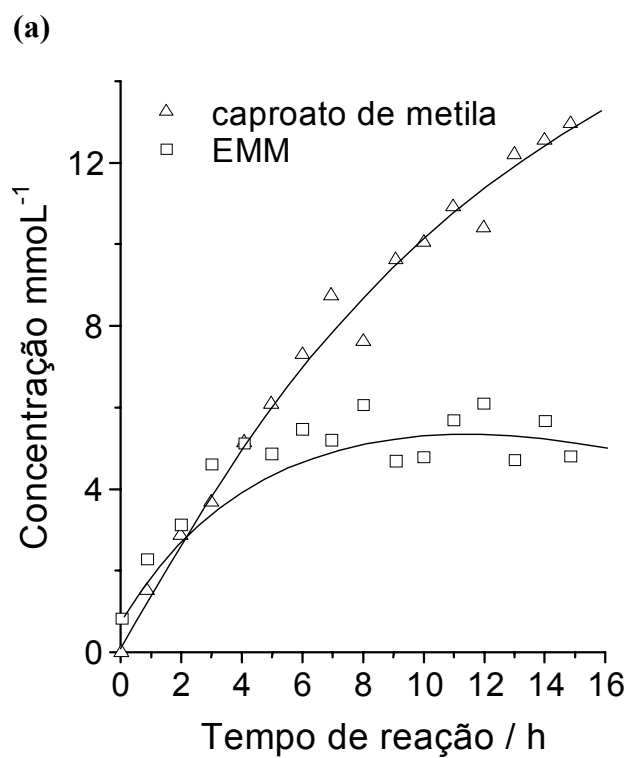


Figura 6.4 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru06Sn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 0,2.

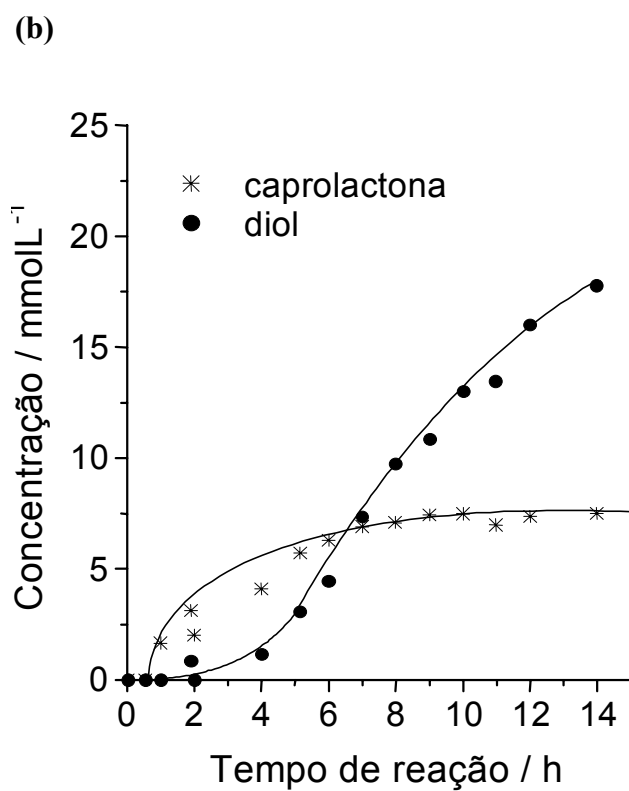
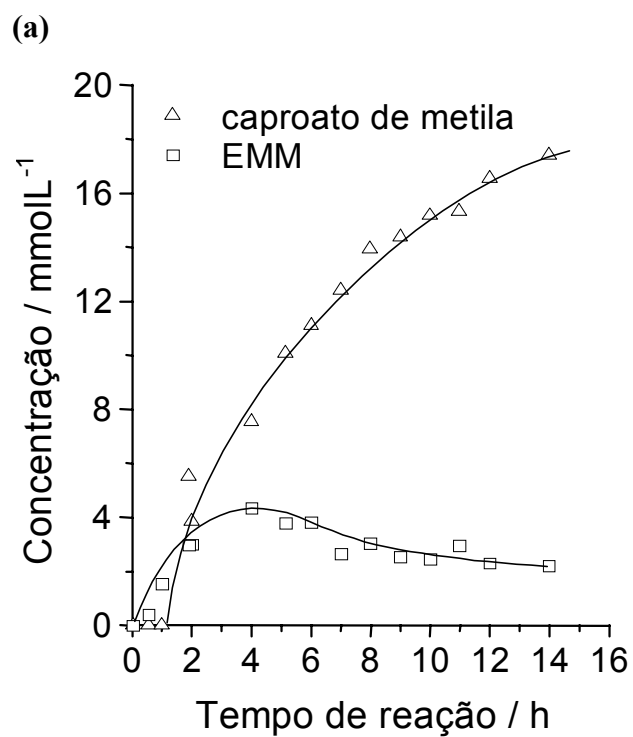


Figura 6.5 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru1Sn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 0,4.

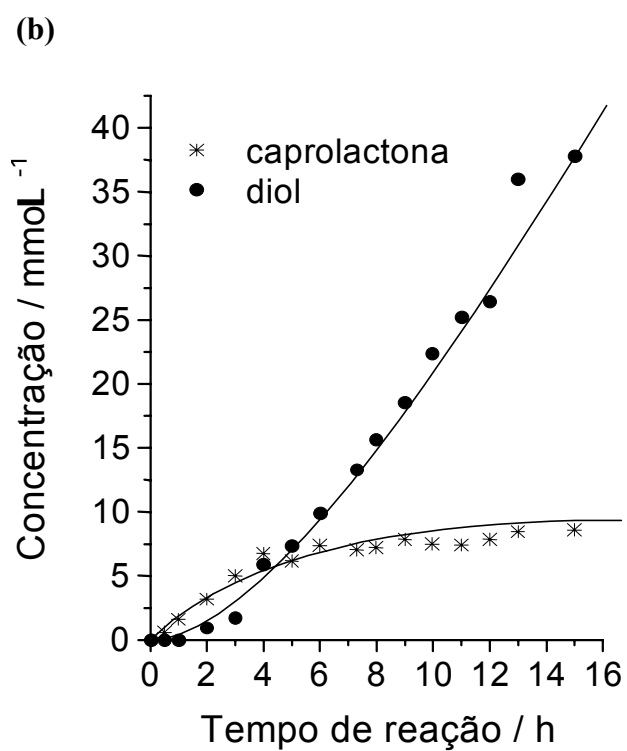
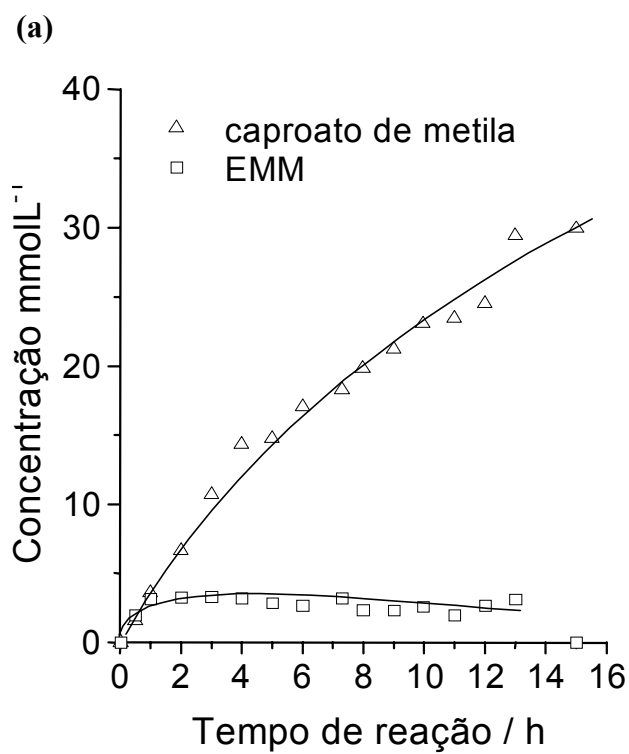


Figura 6.6 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador $\text{Ru}_2\text{Sn/Ti-250}$, com razão Sn/Ru igual a 1,0.

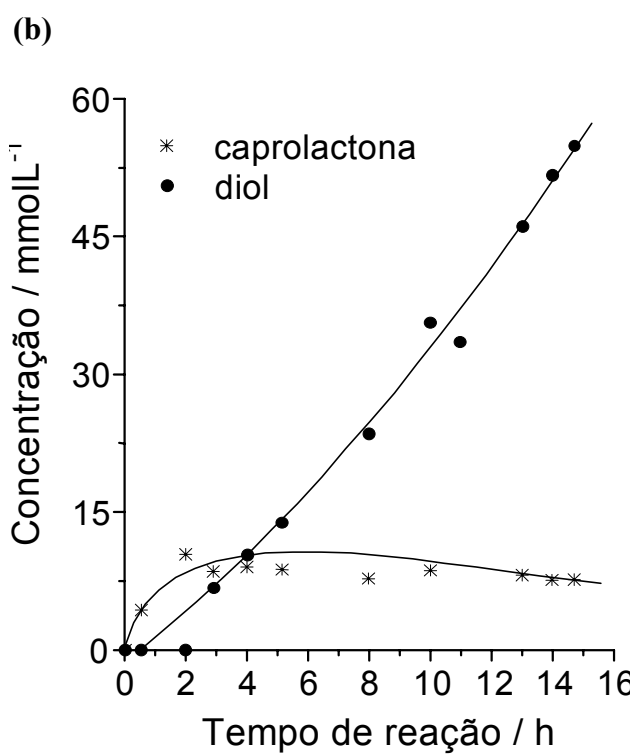
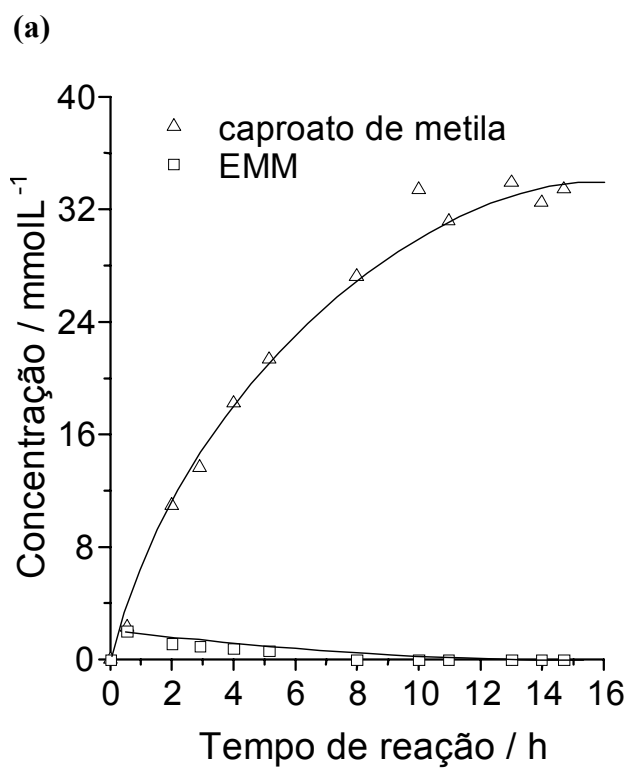


Figura 6.7 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru₄Sn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 2,0.

Baseando-se nos dados experimentais contidos na Tabela 6.1 e nas curvas de distribuição de produtos para os catalisadores RuSn/Ti-250, pode-se dizer que a introdução de Sn nos catalisadores de Ru foi fundamental para a produção de ϵ -caprolactona, caproato de metila e 1,6-hexanodiol, como verificado anteriormente. É interessante notar, entretanto, que nestes catalisadores tanto a ϵ -caprolactona como o caproato de metila não são convertidos em oxepano e 1-hexanol, respectivamente, como verificado nos catalisadores suportados em alumina sendo condizente com o fraco caráter ácido deste suporte. Além destes, foi constatado a presença do éster monometílico do ácido adípico (EMM) porém sempre em pequenas concentrações.

Em termos de seletividade, é evidente que a inserção de uma pequena quantidade de Sn foi suficiente para a formação do 1,6-hexanodiol, cuja produção teve seu início em torno de 2 horas de reação, sendo que para os catalisadores com razões Sn/Ru iguais a 1 e 2, este tempo caiu para 1 e 0,5 hora, respectivamente. Esta observação evidencia que nos sistemas RuSn suportados em titânia o tempo de indução observado caiu acentuadamente com o aumento na razão Sn/Ru. Tal comportamento sugere uma maior disponibilidade de óxidos de Sn na superfície catalítica resultado da fraca interação do Sn com a titânia ao contrário do que ocorre quando o suporte utilizado é a alumina. Com efeito, esta proposição vem ao encontro dos resultados obtidos com os catalisadores RuSn/Al-400 pois nestes casos a formação de diol só deu-se após um longo período após o início da reação.

Tem-se ainda que a seletividade a 1,6-hexanodiol dependeu fortemente do teor de Sn nestes sistemas, atingindo seu máximo a razão Sn/Ru igual a 1, com 50 % de formação de diol a 41 % de conversão do adipato de dimetila (Tabela 6.1). Tal dependência pode ser claramente observada na Figura 6.8. Como já discutido anteriormente no capítulo 04, a produção de álcoois a partir da hidrogenação do grupo carbonila, tanto de ácidos carboxílicos e seus ésteres bem como de aldeídos, em presença de catalisadores promovidos por Sn, tem sido atribuída à presença de Sn, nas formas oxidadas, Sn^{4+} e/ou Sn^{2+} (POUILLOUX *et al* (1998), TOBA *et al* (1999) e SILVA *et al* (2003)). Com efeito, verificou-se que a produção do 1,6-hexanodiol, deu-se somente em presença do Sn.

Desse modo, pode-se atribuir o papel benéfico sobre a seletividade da reação estudada ao Sn, em sua forma oxidada. Embora os catalisadores RuSn/Ti-250 não tenham sido caracterizados por espectroscopia Mössbauer é possível fazer um paralelo com os

dados obtidos para os sistemas RuSn/Ti-400. Os resultados de espectroscopia Mössbauer dos catalisadores RuSn/Ti-400 mostram que o catalisador com razão Sn/Ru igual a 1 apresentou a maior quantidade de óxidos de Sn, como comentado detalhadamente no capítulo 05.

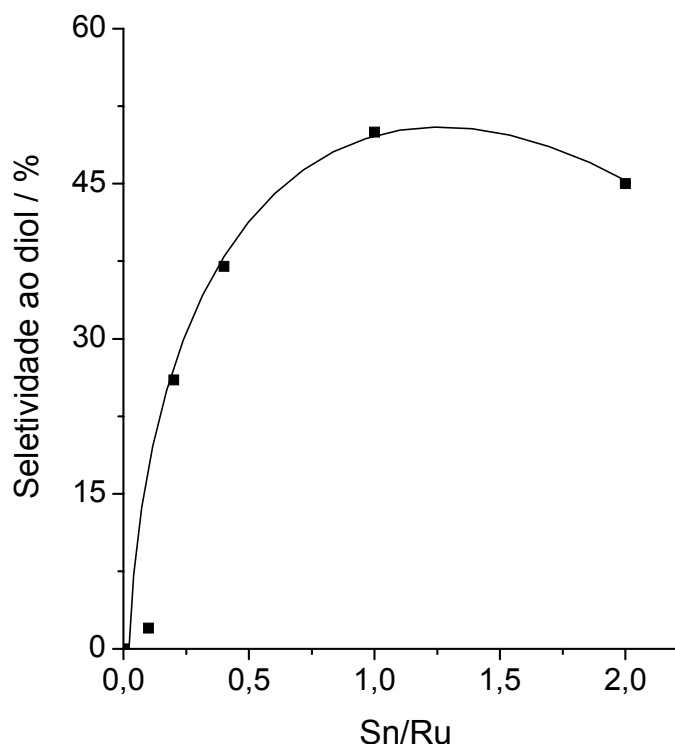


Figura 6.8 – Seletividade ao 1,6-hexanodiol em função da razão Sn/Ru nos catalisadores RuSn/Ti.

Considerando as observações anteriores, sugere-se que o sistema RuSn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 1, apresente também uma maior quantidade de óxidos de Sn em sua superfície, visto que a temperatura de redução (250 °C), neste caso é bem inferior aos dos catalisadores analisados por Mössbauer (400 °C).

À semelhança do observado para os catalisadores RuSn/Al-400, o mecanismo de síntese do 1,6-hexanodiol parece ocorrer pela atuação conjunta entre Ru e Sn, sendo os sítios de Ru⁰ e Sn⁴⁺ e/ou Sn²⁺ os responsáveis pela hidrogenólise do éster e ativação do grupo carbonila, respectivamente. Deste modo, a partir dos resultados apresentados, sugere-se que para o catalisador Ru₂Sn/Ti-250, com razão Sn/Ru igual a 1, a configuração entre os

sítios de Ru metálico e óxidos de Sn foi a mais adequada dentre os catalisadores da série RuSn/Ti-250, para a produção seletiva de diol.

6.2 – Efeito da Temperatura de Redução

Os catalisadores RuSn/Ti, com razões Sn/Ru variando de 0 a 2, e reduzidos a 400 °C, foram testados na hidrogenação do adipato de dimetila. O aumento da temperatura de redução foi efetuado com o intuito de avaliar efeitos decorrentes da interação metal-suporte sobre a atividade e seletividade da reação em tese. Estes resultados são contidos na Tabela 6.2, evidenciando que, além da presença de Sn, o aumento da temperatura de redução destes sistemas também contribuiu significativamente sobre a seletividade a 1,6-hexanodiol.

Tabela 6.2 – Distribuição dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila sobre RuSn/Ti, para catalisadores reduzidos a 400 °C.

Catalisador	Tempo (h)	Conv. (%)	Seletividade			
			Ona	Diol	CM	EMM
Ru/Ti-400	10	22	4	-	-	96
(Sn/Ru = 0)	15	28	5	-	4	91
Ru03Sn/Ti-400	10	14	18	16	35	31
(Sn/Ru = 0,1)	15	16	21	15	40	28
Ru06Sn/Ti-400	10	14	27	20	42	10
(Sn/Ru = 0,2)	15	24	22	31	40	7
Ru1Sn/Ti-400	10	17	23	29	43	5
(Sn/Ru = 0,4)	15	18	21	36	41	2
Ru2Sn/Ti-400	10	19	22	33	43	2
(Sn/Ru = 1)	15	28	17	44	38	1
Ru4Sn/Ti-400	10	44	6	63	31	-
(Sn/Ru = 2)	15	57	4	70	26	-

Oxe = oxepano; **Hxol** = 1-hexanol; **Ona** = ϵ -caprolactona; **diol** = 1,6-hexanodiol; **CM** = caproato de metila; **EMM** = éster monometílico do ácido adípico.

As curvas de consumo do adipato de dimetila para os sistemas suportados em titânia e reduzidos a 400 °C, são mostradas na Figura 6.9. Para comparar o efeito da temperatura de redução, a curva relativa ao catalisador Ru/Ti-250 é também apresentada neste mesmo gráfico.

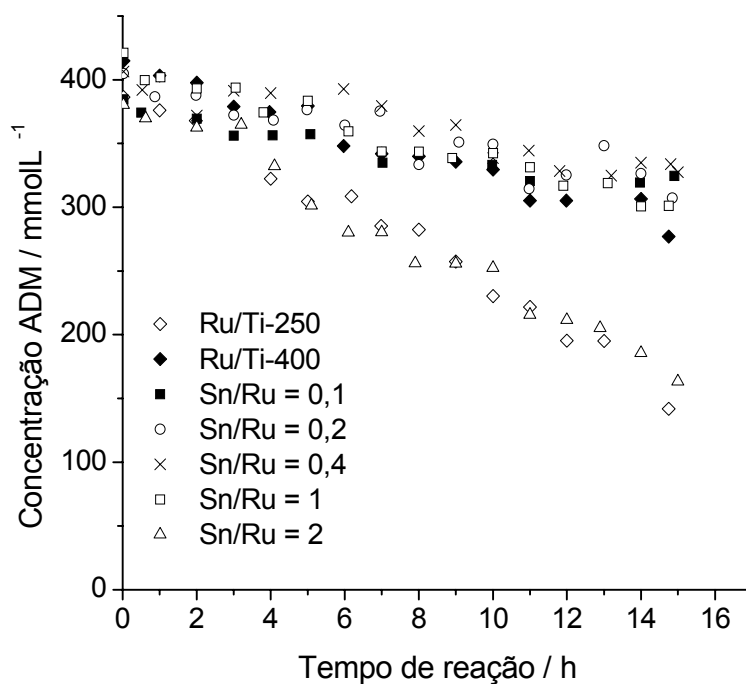


Figura 6.9 –Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para os catalisadores reduzidos a 400 °C, nas diferentes razões Sn/Ru estudadas.

A comparação das curvas de consumo do adipato de dimetila obtidas em presença dos catalisadores monometálicos Ru/Ti, demonstra que o aumento da temperatura de redução conduziu a um decréscimo da atividade global da reação, sendo que a conversão do adipato de dimetila na superfície do catalisador Ru/Ti-400 foi de apenas 28 % (Tabela 6.2). Por outro lado, como já mostrado, mediante o uso do respectivo catalisador reduzido em menor temperatura este valor atingiu 65 % de conversão (Tabela 6.1). Este comportamento sobre a atividade da reação é atribuível a um efeito de “decoração” dos sítios de Ru⁰ pelas espécies TiO_x, formadas durante o tratamento de redução (TAUSTER *et al* (1978), HALLER e RESASCO (1989), VANNICE e SEN (1989) e VANNICE (1990)).

Todavia, para razões Sn/Ru situadas entre 0,1 e 1, constata-se que a atividade da reação é muito próxima para os diferentes sistemas, visto que os valores finais de conversão exibidos por estes sistemas (Tabela 6.2) são muito próximas aos exibidos pelos sistemas RuSn/Ti-250.

Contudo, para os sistemas RuSn/Ti-400 com razão Sn/Ru igual a 2 verifica-se um aumento acentuado na atividade da reação, representada pelo consumo de adipato de dimetila, embora sua conversão seja relativamente menor, 57 % em 15 horas de reação (Tabela 6.2), do que a exibida pelo sistema Ru4Sn/Ti-250 (65 %, Tabela 6.1). Novamente, esta descrição indica um aumento da atividade relacionada a acréscimos na razão Sn/Ru, atribuíveis a sítios específicos, resultantes da interação entre Ru e Sn e, altamente ativos na hidrogenação do éster. Todavia, como já verificado anteriormente, tais sítios parecem ocorrer somente a altas razões Sn/Ru ($\text{Sn/Ru} = 2$).

A Figura 6.10 mostra a distribuição de produtos obtida com o uso do catalisador Ru/Ti-400.

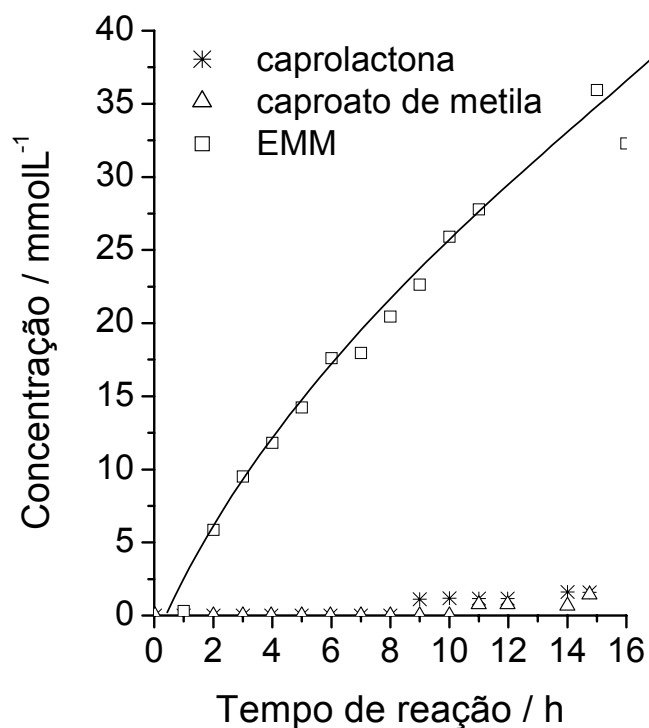


Figura 6.10 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru/Ti-400.

A distribuição de produtos exibida pelo sistema Ru/Ti-400 (Figura 4.10) foi alterada pelo aumento da temperatura de redução para 400 °C indicando modificações na superfície catalítica. Neste caso, observa-se uma alta seletividade na formação do éster monometílico do ácido adípico, alcançando 91 % ao final de 15 horas de ensaio (Tabela 6.2). Interessantemente, neste caso é observada a formação de produtos anteriormente constatados somente na presença do Sn, como a ϵ -caprolactona, 4 % e o caproato de metila, 5 %, ambos em 15 horas de reação. Adicionalmente, é verificada a total supressão da formação de produtos resultantes da hidrogenação excessiva da molécula reagente (**outros**).

A interpretação destes resultados pode ser feita admitindo-se a presença das espécies TiO_x , visto que na temperatura de redução de 400 °C o fenômeno de SMSI pode estar presente. Deste modo, tais óxidos não estequiométricos da titânia tenderiam a migrar do suporte para a superfície do catalisador e depositar-se em sítios não seletivos e promotores de reações indesejadas. De fato, as evidências experimentais suportam esta idéia. Todavia, verifica-se que a presença das fases TiO_x não é suficiente para promover a hidrogenação da molécula reagente ao diol, confirmando que sua síntese está diretamente relacionada à presença de Sn nos catalisadores de Ru em titânia como mostra a Tabela 6.2. Tal observação contrasta com resultados de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados pois nestes casos a simples aumento da temperatura de redução para catalisadores monometálicos, suportados em óxidos redutíveis, é suficiente para aumentar a seletividade aos respectivos álcoois insaturados (SILVA *et al* (2003)). Esta informação novamente confirma o acentuado efeito do caráter químico da molécula carbonílica sobre a seletividade da reação.

A distribuição de produtos exibida pelos catalisadores RuSn/Ti-400 são demonstradas pelas Figuras 6.11 a 6.15, conforme a razão Sn/Ru de cada sistema. A análise destas curvas bem como da Tabela 6.2 denota que os principais produtos formados na superfície destes catalisadores foram a ϵ -caprolactona, o caproato de metila, o 1,6-hexanodiol e o éster monometílico do ácido adípico (EMM), sendo que a formação dos produtos originários de reações indesejadas foi totalmente eliminada, melhorando grandemente a seletividade da reação.

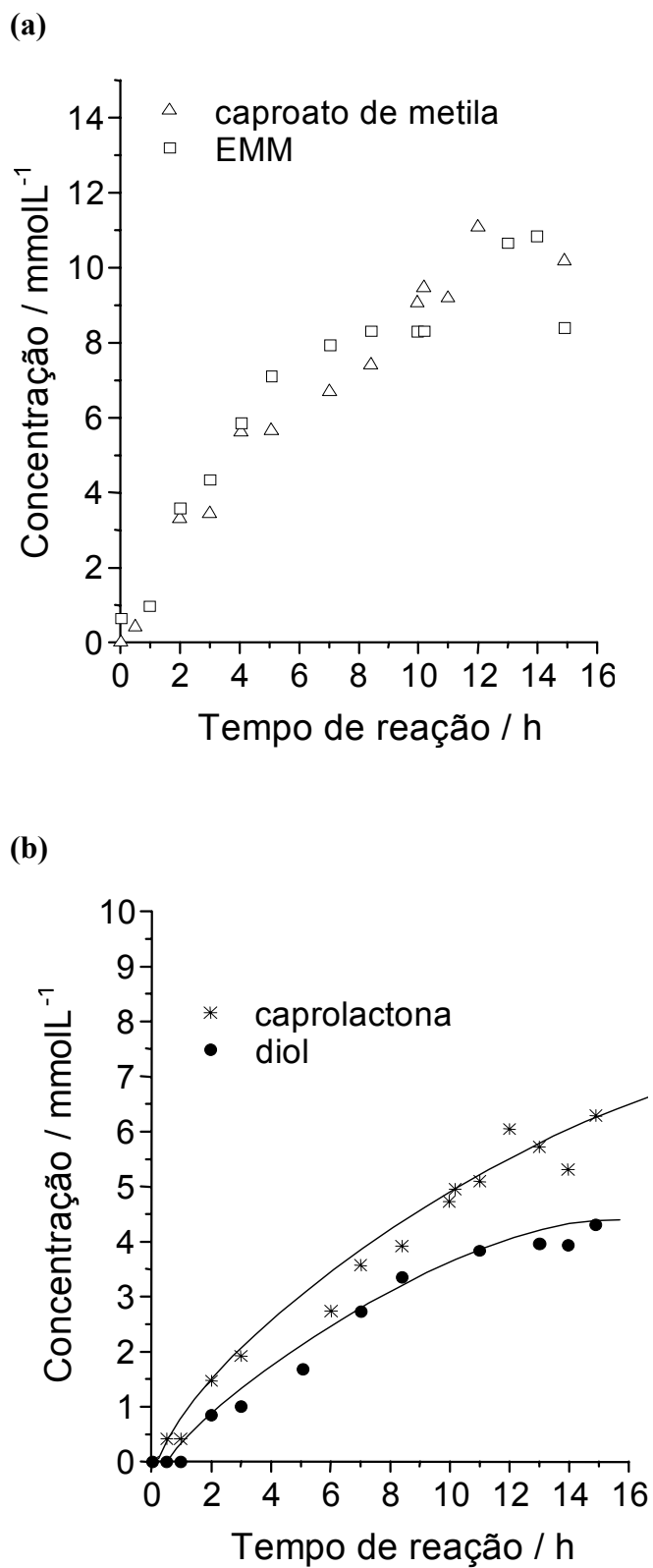


Figura 6.11 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru₃Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 0,1.

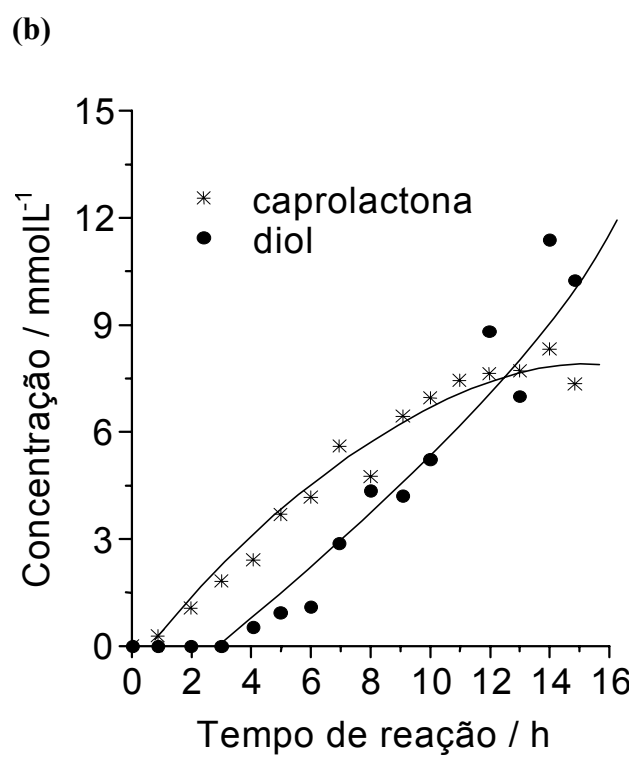
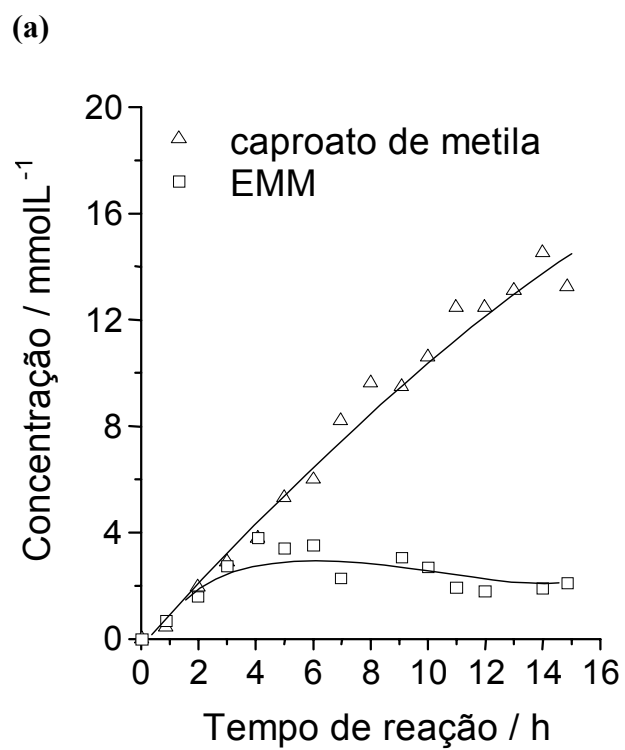


Figura 6.12 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru06Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 0,2.

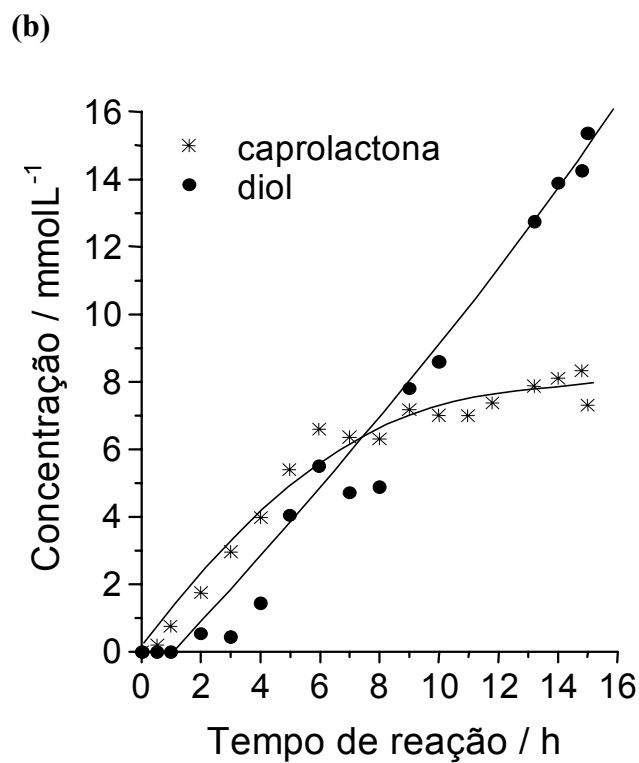
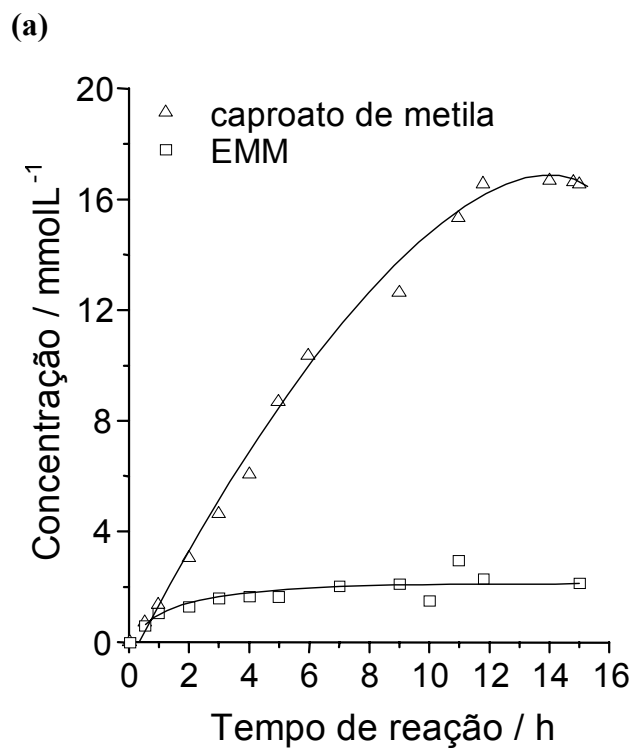


Figura 6.13 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru1Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 0,4.

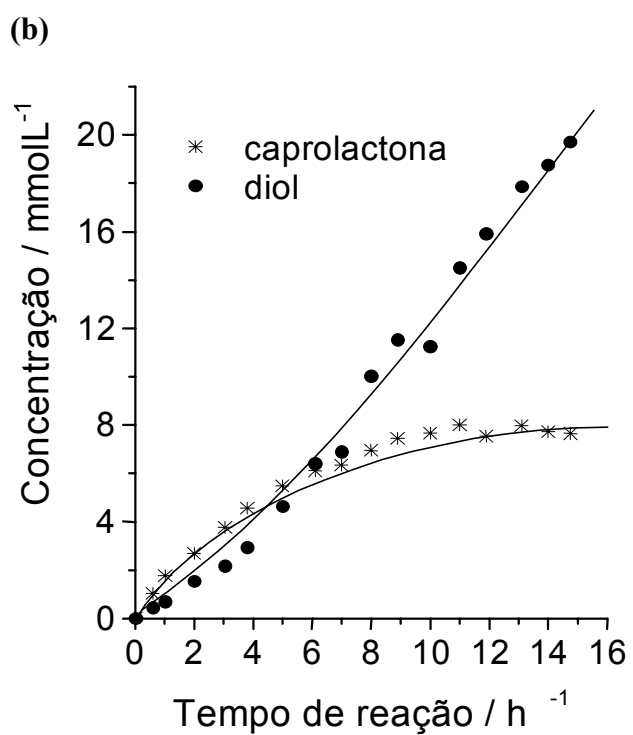
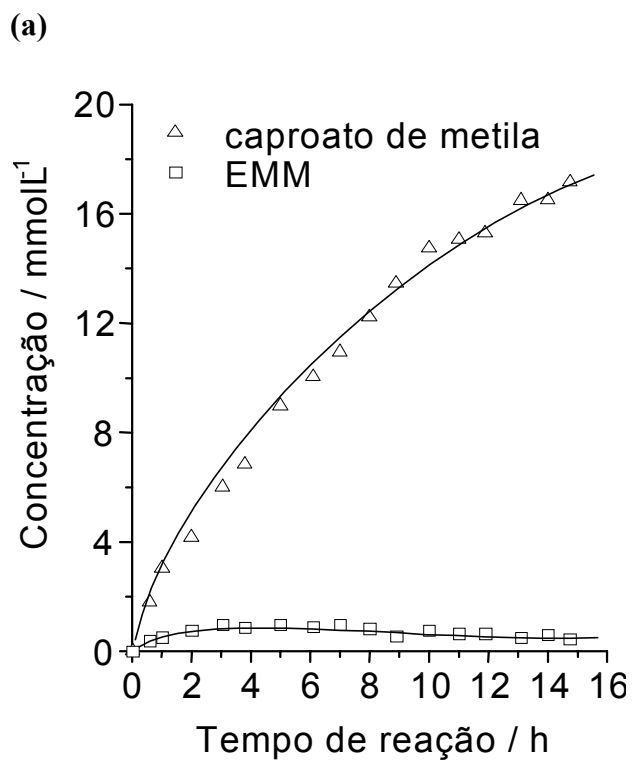


Figura 6.14 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru₂Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 1,0.

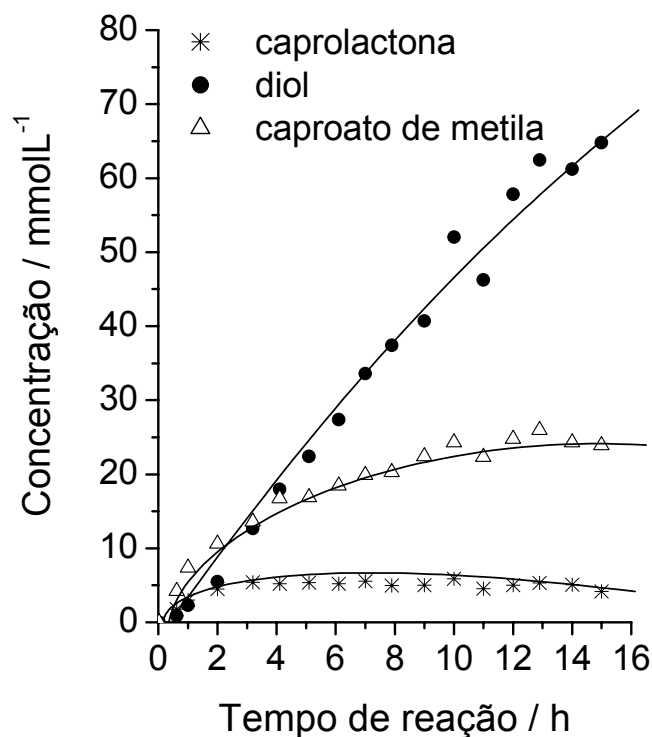


Figura 6.15 – Distribuição de produtos da reação de hidrogenação do adipato de dimetila na presença do catalisador Ru₄Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 2,0.

A Figura 6.16 apresenta, de forma resumida, a evolução dos produtos, mostrados nas Figuras 6.10 a 6.15, conforme o aumento da razão Sn/Ru nos catalisadores RuSn/Ti-400, considerando um período reacional de 15 horas. De acordo com a referida figura, verifica-se que para as amostras com menores teores de Sn, o principal produto obtido foi o caproato de metila, seguido da ϵ -caprolactona. Com relação ao éster monometílico do ácido adípico o comportamento é muito similar, sua seletividade cai drasticamente com o aumento do conteúdo de Sn nos catalisadores, sendo que sua presença não foi detectada no catalisador de razão Sn/Ru igual a 2. Por sua vez sua formação não pode ser totalmente excluída visto que no catalisador monometálico Ru/Ti-400 a seletividade ao éster monometílico alcançou 91 %, sugerindo que nos catalisadores bimetálicos poderia ter ocorrido a formação do EMM o qual seria instantaneamente hidrogenado.

Em contrapartida, a formação do 1,6-hexanodiol aumenta significativamente com o aumento da razão Sn/Ru, atingindo um valor de 70 % de seletividade para o catalisador com razão Sn/Ru igual a 2.

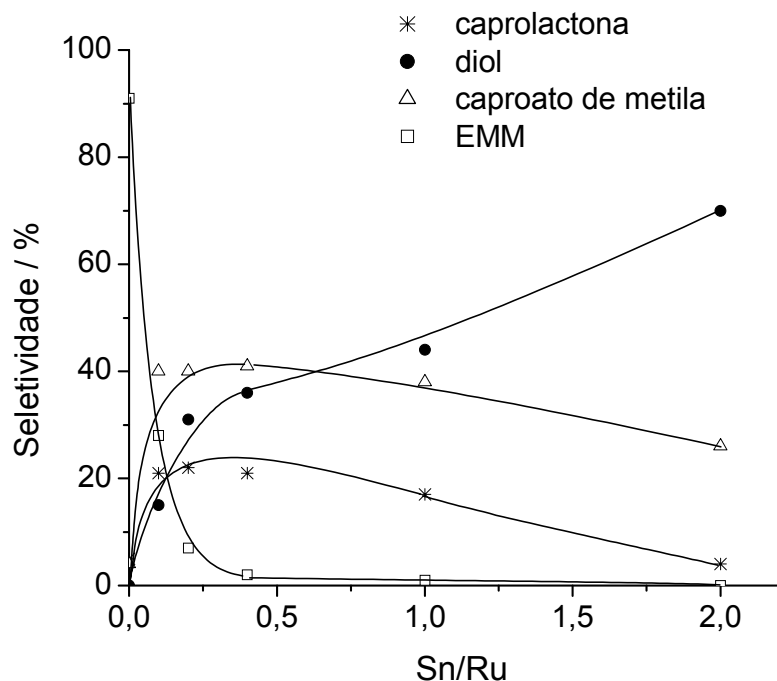


Figura 6.16 – Distribuição de produtos na hidrogenação do adipato de dimetila, com o uso dos catalisadores RuSn/Ti-400, conforme a razão Sn/Ru.

As informações obtidas a partir dos resultados da hidrogenação do adipato de dimetila, com o uso dos catalisadores RuSn/Ti-400, permite concluir que o efeito do aumento da temperatura de redução de 250 para 400 °C sobre a seletividade da reação a 1,6-hexanodiol foi mais acentuado na amostra com maior teor de Sn, ou seja, para a razão Sn/Ru igual a 2 como ilustrado pela Figura 6.17.

Este comportamento pode ser entendido, por um lado, em termos da presença dos óxidos não estequiométricos da titânia, TiO_x , na interface metal-suporte. Todavia, o principal papel destes óxidos seria o de se depositar em sítios muito ativos, responsáveis pela hidrogenação excessiva da molécula reagente. Esta proposição é fundamentada pelos resultados de hidrogenação do adipato de dimetila em presença do catalisador Ru/Ti-400, o qual apresentou uma alta seletividade ao éster monometílico do ácido adípico, eliminando totalmente a ocorrência das reações laterais de formação dos produtos **outros**.

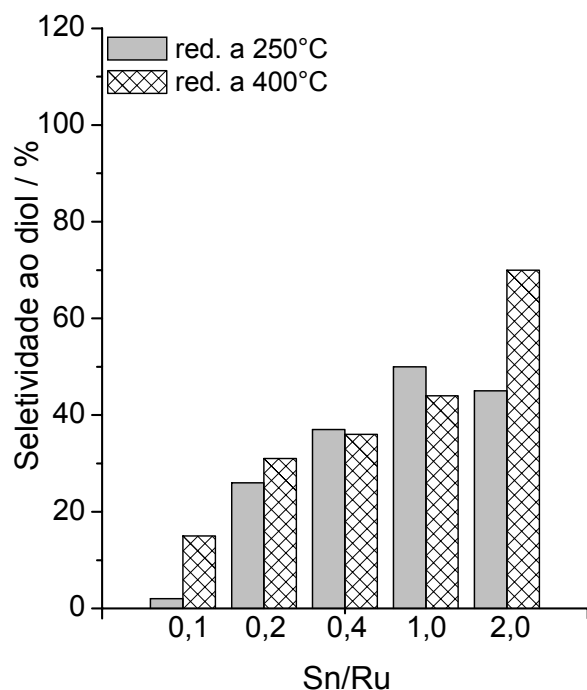


Figura 6.17 – Efeito da temperatura de redução, 250 ou 400°C sobre a seletividade a 1,6-hexanodiol.

Assim, considerando as informações contidas no parágrafo anterior, sugere-se que há um efeito de natureza combinada entre Sn e os óxidos não estequiométricos do tipo TiO_x . Ou seja, as fases TiO_x seriam as responsáveis pela desativação de sítios relacionados ao favorecimento de reações laterais. Em contrapartida, o Sn teria o papel de ativar o oxigênio da carbonila viabilizando a adição de hidrogênio atômico quimissorvido nos sítios de Ru^0 .

Por outro lado, é imprescindível considerar os tipos de sítios presentes no suporte, os quais mostraram interferir nas interações entre os metais e, também, sobre a redutibilidade do Sn. Isto porque, como visto pela caracterização destes sistemas catalíticos por RTP e espectroscopia Mössbauer, a interação entre Ru e Sn é dependente do óxido no qual são suportados, o que, obviamente, refletem em suas propriedades catalíticas.

Logo, a partir da discussão precedente pode-se considerar que o papel principal na síntese seletiva a diol é atribuível ao Sn, visto que o catalisador monometálico Ru/Ti-400 foi totalmente não seletivo com relação ao produto de interesse. Contudo, as contribuições oriundas do suporte titânia foram muito significativas, o que reforça a teoria de um efeito

sinérgico entre Sn e titânia, seja por meio das espécies TiO_x , ou pela diferença de interação entre Ru e Sn, beneficiadas pela natureza do suporte.

Adicionalmente, conforme os resultados de espectroscopia Mössbauer obtidos para estes catalisadores, constatou-se que o aumento da abundância do composto $RuSnO$ nestes sistemas coincidiu com o aumento da seletividade, sugerindo contribuições do mesmo sobre a produção de diol. Contudo, esta é apenas uma sugestão baseada nos evidências experimentais, não sendo possível um aprofundamento maior considerando que a estequiometria do mesmo não pode ser determinada

Por outro lado, pode ser descartado o papel do composto Ru_3Sn_7 sobre a seletividade a 1,6-hexanodiol, considerando que neste caso o Sn encontra-se no estado metálico, o que tornaria pouco provável sua interação com o grupo $C=O$ e, também porque sua abundância relativa presente nas amostras foi muito pequena.

Com respeito ao caminho de reação exibido pelos catalisadores $RuSn/Ti$, pode-se admitir, fundamentando-se nas evidências experimentais, que o curso da reação de hidrogenação do adipato de dimetila ocorre segundo o esquema representado na Figura 6.18.

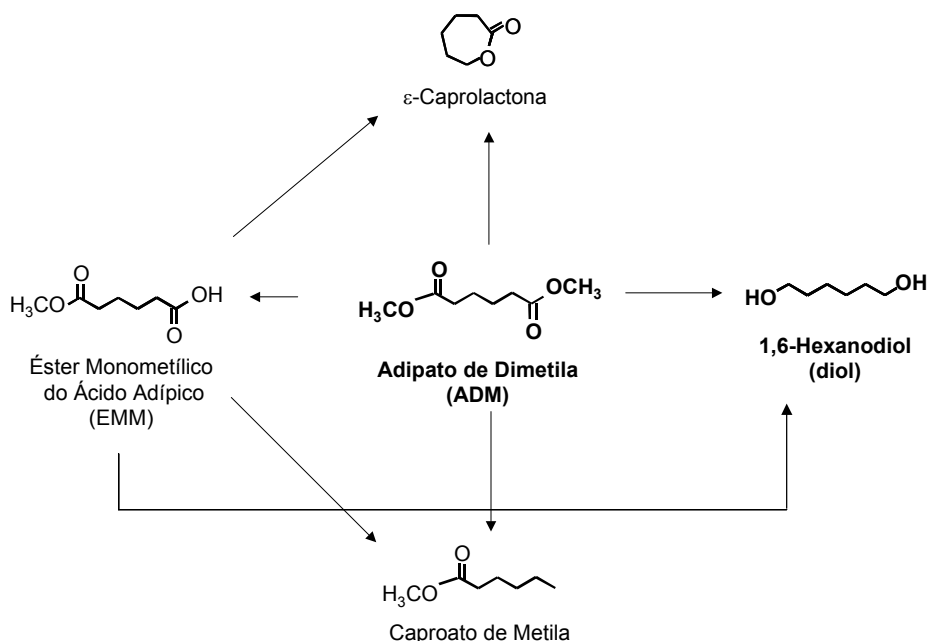


figura 6.18 – Provável caminho de reação da hidrogenação do adipato de dimetila sobre os catalisadores suportados em titânia.

De acordo com o esquema representado acima é permitido dizer que a reação de hidrogenação do adipato de dimetila, sobre catalisadores suportados em titânia, foi bem mais limitada do que aqueles suportados em alumina, melhorando grandemente a seletividade da reação.

Finalizando, considerando as condições reacionais de temperatura, pressão e massa de catalisador utilizada nos ensaios catalíticos e o caráter fracamente reativo dos ésteres derivados dos ácidos dicarboxílicos, pode-se afirmar que o catalisador Ru₄Sn/Ti-400 foi o mais promissor com relação à produção de diol se comparados aos demais estudos encontrados na literatura.

6.3 – Conclusões Parciais

Fundamentando-se nos resultados de redução à temperatura programada (RTP), espectroscopia Mössbauer e nos testes de hidrogenação, pode-se dizer que:

- Também sobre a titânia, os sítios metálicos de Ru são os responsáveis pela hidrogenólise da função O-CH₃ do adipato de dimetila;
- A presença de Sn nos catalisadores RuSn/Ti é fundamental para a produção de diol, o qual promove a hidrogenação do grupo C=O;
- A titânia é um suporte adequado para a produção do 1,6-hexanodiol;
- A seletividade a 1,6-hexanodiol mostrou ser dependente da razão Sn/Ru, sendo que para os catalisadores RuSn/Ti-250 a razão considerada ótima foi igual a 1;
- O aumento da temperatura de redução para 400 °C dos catalisadores RuSn/Ti influenciou grandemente a distribuição de produtos da reação, suprimindo totalmente a ocorrência das reações indesejadas;
- O efeito do aumento da temperatura de redução sobre a seletividade a 1,6-hexanodiol foi mais acentuado para o catalisador com razão Sn/Ru igual a 2 devido a um efeito combinado entre os sítios constituídos de óxidos de Sn e os óxidos não estequiométricos da titânia;
- Dentre os catalisadores investigados em reações de hidrogenação de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres, disponíveis na literatura, o Ru₄Sn/Ti foi o mais promissor com relação a formação de diol.

Capítulo 07

CAPÍTULO 07

7 – CONCLUSÕES

De um modo geral, constatou-se que a formação de diol deu-se somente em presença de Sn, visto que os catalisadores monometálicos de Ru, conduziram, basicamente, à formação do éster monometílico do ácido adípico, independentemente da metodologia de preparação ou do suporte utilizado. Entretanto, os valores de seletividade variaram de um caso para outro.

A partir dos resultados discutidos ao longo deste trabalho verificou-se que a seletividade a 1,6-hexanodiol foi afetada pela temperatura de calcinação e metodologia de preparação adotada. Dentre os catalisadores de Ru e Sn, suportados em alumina, o mais eficaz em termos de seletividade foi o RuSn/Al-400, com razão Sn/Ru igual a 2, cujo bom desempenho foi atribuído à existência de óxidos de Sn na superfície catalítica. O mecanismo promotor está relacionado à afinidade destes óxidos com o O da ligação C=O, e numa atuação conjunta com os sítios de Ru⁰ promovem a formação de diol.

Todavia, um comportamento bastante diferente foi exibido pelos catalisadores RuSn/Al, calcinado a 600 °C, e o Ru₄SnAl, preparado pela metodologia sol-gel, os quais se mostraram totalmente ineficazes em termos de seletividade a diol. Tais discrepâncias foram interpretadas em termos de um efeito de localização das espécies óxidas de Sn com relação aos sítios de Ru⁰. No caso do sistema RuSn/Al-600, o aumento da temperatura de redução conduziu a migração dos óxidos de Sn para a estrutura da alumina. Já para o Ru₄SnAl, a metodologia de preparação sol-gel favoreceu interações do tipo SnO_x-Al₂O₃.

Com relação aos catalisadores suportados em titânia e reduzidos a 250 °C, verificou-se que a formação de diol ocorre a baixos teores de Sn. Entretanto, os valores finais de seletividade dependeram grandemente da razão Sn/Ru, atingindo seu máximo na razão Sn/Ru igual a 1, decrescendo para posteriores aumentos na referida razão. Do mesmo modo, o efeito benéfico sobre a seletividade da reação é associado à existência de óxidos de Sn na superfície catalítica. Assim, com base nos resultados de Mössbauer, sugeriu-se que a superfície deste sistema apresentou uma maior abundância nestes óxidos.

O aumento da temperatura de redução dos sistemas RuSn/Ti para 400 mostrou alterar grandemente a seletividade da reação inclusive para o catalisador monometálico Ru/Ti. Neste caso, a seletividade ao éster monometílico do ácido adípico atingiu 91%, além da formação em pequena quantidade da ϵ -caprolactona e o caproato de metila. Anteriormente, os dois últimos produtos só tinham sido detectados na presença de Sn, indicando que a superfície catalítica foi modificada pelo aumento da temperatura de redução. Todavia, o aumento da temperatura de redução não foi suficiente para conduzir à formação de diol. Esta alteração no desempenho catalítico foi atribuída a uma deposição das espécies do tipo TiO_x sobre sítios ativos e não seletivos, promotores de reações indesejadas.

Com relação aos catalisadores bimetálicos foi observado a formação de diol, também a baixas razões de Sn/Ru, cujos melhores resultados de diol foram atingidos a razão igual a 2, apresentando 70% de seletividade. O papel principal na seletividade ao diol é atribuível ao Sn pelo seu efeito de interação com a carbonila. Todavia, significantes contribuições são associadas às espécies TiO_x , cujo principal papel é o de desativar sítios não seletivos. Desse modo, sugere-se um efeito de natureza combinada entre os óxidos de Sn e os óxidos não estequiométricos da titânia.

Finalizando, considerando a pressão de hidrogênio utilizada nos ensaios catalíticos e, o caráter fracamente reativos dos ésteres, pode-se admitir que os resultados de seletividade a 1,6-hexanodiol deste trabalho foram muito promissores. Particularmente, no caso do sistema Ru₄Sn/Ti-400, com razão Sn/Ru igual a 2, cujos resultados, dentre os disponíveis na literatura, podem ser considerados os melhores.

Capítulo 08

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos neste trabalho seria interessante fazer outros testes com os catalisadores de RuSn/Ti, já que a melhor seletividade a 1,6-hexanodiol foi obtida dentre os referidos sistemas. Como por exemplo, poderia ser feito um estudo sistemático da temperatura de redução no intuito de se determinar um ponto ótimo sobre a seletividade ao diol.

Além disso, seria relevante aumentar ainda mais a razão Sn/Ru, no caso dos catalisadores reduzidos a 400 °C, já que a máxima seletividade foi obtida à razão Sn/Ru igual a 2.

Como o catalisador Ru₄Sn/Ti demonstrou um desempenho excepcional poderia ser feito um estudo sistemático à respeito da seqüência de incorporação dos metais ativos no sistema, adotando a metodologia de impregnação sucessiva. Além disso, é sugerido fazer um estudo com relação à natureza química dos precursores metálicos utilizando além dos clorados outros de natureza orgânica.

Como a combinação de metais Ru e Sn mostrou-se eficaz no sentido de se produzir 1,6-hexanodiol seletivamente poderia ser testado um catalisador de Ru suportado em óxido de Sn, pois neste caso, a interação entre Ru e Sn seria direta.

Capítulo 09

CAPITULO 09

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adkins, H., *Org. Reactions*, **8** (1984) 1, em Turek *et al* (1984).
- Aurox, A., Sprinceana, D. e Gervasini, A., *J. Catal.*, **195** (2000) 140.
- Burch, R., *J. Catal.*, **71** (1981) 348.
- Chakoumakos, B. C. e Mandrus, D., *J. Alloys Compd.*, **281** (1998) 157.
- Chaudhari, R. V., Rode, C. V., Deshpande, R. M., Jaganathan, R., Leib, T. M. e Mills, P. L., *Chem. Eng. Sci.*, **58** (2003) 627.
- Cheah, K. Y., Tang, T. S., Mizukami, F., Niwa, S., Toba, M. e Choo, Y. M., *JAOCS*, **69-5** (1992) 416.
- Cho, I. H., Ichikuni, Park, S. B., Cho, S. J. e Ryoo, R., *J. Catal.*, **173** (1998) 295.
- Choi, S. H. e Lee, J. S., *J. Catal.*, **193** (2000) 176.
- Claus, P., Lucas, M. e Lücke, B., *J. Catal.*, **79** (1991) 1.
- Coq, B., Goursot, A., Tazi, T., Figuéras, F. e Salahub, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 1485.
- Davies, C. G. e Konaldson, J. D., *J. Chem. Soc.* (1968) 946.
- Deshpande, R. M., Buwa, V. V., Rode, C. V., Chaudhari, R. V. e Mills, P., *Catal. Commun.*, **3** (2003) 269.
- Deshpande, V. M., Patterson, W. R. e Narasimhan, C. S., *J. Catal.*, **121** (1990b) 165.
- Deshpande, R. M., Ramarayan, K. e Narasimhan, C. S., *J. Catal.*, **121** (1990b) 174.
- Evans, J. W., Wainwright, M. S., Cant, N. W. e Trimm, D. L., *J. Catal.*, **88** (1984) 203.
- Eriksson, L. e Lanner, J., *Acta Cryst.*, **E57**, (2001), i85.
- Fraga, M. A., Souza, E. S., Farias, A. M. D., Aires, F. J. C. S. e Appel, L. G., “12^o Congresso Brasileiro de Catálise, Novas Fronteiras em Catálise 2003”, vol. 1, pg. 926.
- Gallezot, P. e Richard, D., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **40 (1&2)** (1998) 81.
- Haller, G. L. e Resasco, D. E., *Adv. Catal.*, **36** (1989) 173.

- Hara, Y e Endou, K, *Appl. Catal. A*, **239** (2003) 181.
- Honnick, W. D. e Zuckerman, J. J., *J. J. Inorg. Chem.*, **15** (1976) 3034.
- Huizing, T. e Prins, R., *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 2156.
- Jinxiang, L., Lixin, Y., Shiuying, G., Lijuan, H., Renyuan, T. e Dongbai, L., *Thermochim. Acta*, **123** (1988) 121.
- Jones, A. e McNicol, B., “*Temperature-Programmed Reduction from Solid Materials Characterization*”, Marcel Dekker, New York, 1986, p. 51.
- Kenvin, J. C. e White, M. G., *J. Catal.*, **135**, (1992) 81.
- Komaya, T., Bell, A. T., Weng-Sieh, Z., Gronsky, R., Engelke, F., King, T. S. e Pruski, M., *J. Catal.*, **149** (1994) 142.
- Lazier, W. A., “*Alcohols from esters of nonaromatic carboxylic acids*”, U. S. Patent 2.079.414 (September 14, 1937).
- Lieske e Völter, *J. Catal.*, **90** (1994) 96.
- Llorca, J., Homs, J., León, J., Sales, J., Fierro, J. L. G. e Piscina, P. R., *Appl. Catal. A: General*, **189** (1999) 77.
- Lopes, T., Herrera, L., Gomez, R., Zou, W., Robinson, K. e Gonzalez, R. D., *J. Catal.* **136** (1992) 621.
- Margitalvi, G. V., Borbáth, I., Tompos, A. e Vértes, A., *J. Catal.*, **174** (1998) 246.
- Margitalvi, G. V., Vankó, G., Borbáth, I., Tompos, A. e Vértes, A., *J. Catal.*, **190** (2000) 474.
- Marinelli, T. B. L. W. e Ponc, V., *J. Catal.*, **156** (1995) 51.
- Mendes, M. J., Santos, O. A. A., Jordão, E. e Silva, A. M., *Appl. Catal. A: General*, **217** (2001) 253.
- Mizukami, F., Niwa, S., Toba, M., Tsuchiya, T., Shimizu, K., Imai, S. e Imamura, J., “*Preparation and Properties of the Catalysts by a Chemical Mixing Procedure*”, em “*Preparation of Catalysts IV*”, Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P. A. e Poncelet, G., Elsevier (ed.), 45-54, Amsterdam 1987.
- Neri, G., Donato, A., Milone, C., Pietropaolo, R. e Schwank, J., *Mater. Chem. and Phys.*, **44** (1996) 145.

- Nishiyama, S., Kubota, T., Kimura, K., Tsuruya, S. e Masai, M., *J. Mol. Catal.*, **120** (1997) L17.
- Oliveira, K., Pouilloux, Y. e Barrault, J., *J. Catal.*, **204** (2001) 230.
- Perrin D. D., Armarego, W. L. F. e Perrin, D. R., “*Purification of Laboratory Chemicals*”, Copyright © Pergamon Press Ltda, 2nd ed., 1980.
- Perring, L., Feschotte, P., Bussy, F. e Gachon, J. C., *J. of Alloys Compd.*, **245** (1996) 157.
- Piccirilli, A., Pouilloux, Y. Pronier, S. e Barrault, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 132 (1995) 1109.
- Pouilloux, Y., Piccirilli, A. e Barrault, J., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 108 (1996) 161.
- Pouilloux, Y., Autin, F., Guimon, C. e Barrault, *J. Catal.*, **176** (1998) 317.
- Rachmady, W. e Vannice, M. A., *J. Catal.*, **207** (2002) 317.
- Reyes, P., König, M. E., Pecchi, G., Concha, I., Granados, M. L. e Fierro, J. L. G., *Catal. Lett.*, **46** (1997) 71.
- Rieke, R. D., Thakur, D. S., Roberts, B. D. e White, G. T., *JAOCs*, **74**, (1997) 333.
- Sales, E. A., Jove, J., Mendes, M. J. e Bozon-Verduraz, F., *J. Catal.*, **195** (2000) 88.
- Santiago, M. A. N., Sánchez-Castillo M. A., Cortright R. D. e Dumesic J. A., *J. Catal.*, **193** (2000) 16.
- Santos, O. A. A., “*Hidrogenação Seletiva do Ácido Oléico em Catalisadores de Rutênio*” – Tese de Doutorado – UNICAMP – Fevereiro (1999).
- Santos, S. M., Silva, A. M., Jordão, E. e Fraga, M. A., submetido ao periódico *Catal. Commun.*, 2004.
- Sexton, B. A., Hughes E. e Fogger, K., *J. Catal.*, **88** (1984) 466.
- Sheur, F. T., Linden, B., Mittelmeijer-Hazeleger, M. C., Nasloomian, J. G. e Staal, L. H., *Appl. Catal. A: General*, **111** (1994) 63.
- Silva, A. B., “*Hidrogenação Seletiva do Aldeído Cinâmico a Álcool Cinâmico sobre Catalisadores de Pt suportados em Carvão ativo e Óxido de Titânio*”- Tese de Doutorado – UNICAMP – Junho (1995).
- Silva, A. B., Jordão, E., Mendes, M. J. e Fouilloux, *Appl. Catal. A: General*, **148** (1997) 253.
- Silva, A. M., Santos, O. A. A., Mendes, M. J., Jordão, E. e Fraga, M. A., *Appl. Catal. A: General*, **241** (2003) 155.

- Sordelli, L., Psaro, R., Vlaic, G., Cepparo, A., Recchia, S., Dossi, C., Fusi, A. e Zanoni, R., *J. Catal.*, **182** (1999) 186.
- Stievano, L., Calogero, S., Wagner, F. E., Galvagno, S. e Milone, C., *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 9545.
- Tahara, K., Tsuji, H., Kimura, H., Okazaki, T., Itoi, Y., Nishiyama, S., Tsuruya, S. e Masai, M., *Catal. Today*, **28** (1996) 267.
- Tang, T., Cheah, K., Mizukami, F., Niwa, S. e Toba, M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71-5, (1994), 501.
- Tauster, S. J., Fung, S. C. e Garten, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 170.
- Toba, M., Tanaka, S., Niwa, S., Mizukami, F., Koppány, Z., Guezi, L., Cheah, K. e Tang, T., *Appl. Catal.: General A.*, **189** (1999) 243.
- Turek, T. e Trimm, D. L., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **36 (4)** (1994) 645.
- Yan, T. Y., Albright, L. F. e Case, L. C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **4** (1961) 101, em TUREK e TRIMM (1994).
- Vannice, M. A. e Sen, B., *J. Catal.*, **115** (1989) 65.
- Vannice, M. A., *J. Mol. Catal.*, **59** (1990) 165.
- Vannice, M. A., *Catal. Today.*, **12** (1992) 255.

Anexo

Abaixo estão relacionados os principais trabalhos resultantes desta pesquisa publicados até então.

ARTIGOS

S. M. Santos, A. M. Silva, E. Jordão e M. A. Fraga, *Hydrogenation of Dimethyl Adipate over Bimetallic Catalysts*, submetido ao periódico *Catalysis Communications*, dezembro de 2003.

CONGRESSOS

A. M. Silva, O. A. A. Santos, M. J. Mendes, M. Fraga e E. Jordão, *Catalisadores RuSn/ γ -Al₂O₃ – Influência do Método de Preparação na Redução do Grupamento Carboxílico*, apresentado e publicado nos anais do V ERCat 2002, Maringá (PR), 189.

A. M. Silva, S. M. Santos, E. Jordão e M. A. Fraga, *Catalisadores Suportados para a Hidrogenação do Adipato de Dimetila*, apresentado e publicado nos anais do 12^o Congresso Brasileiro de Catálise, 16-19 de Setembro de 2003, Angra dos Reis (RJ), pág. 27.

S. M. Santos, A. M. Silva, E. Jordão e M. A. Fraga, *Hidrogenação do Adipato de Dimetila sobre RuSn: Efeito do Suporte*, enviado ao XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis 2004, México.

A. M. Silva, S. M. Santos, E. Jordão e M. A. Fraga, *Hidrogenação do Adipato de Dimetila sobre Catalisadores RuSn/TiO₂*, enviado ao XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis 2004, México.